



Ricardo Nuno Monteiro dos Santos

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química

**Produção de biodiesel por
transesterificação de óleos vegetais
sobre guanidinas ancoradas em
suportes sólidos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL

Co-orientador: Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Arguente(s): Prof. Doutor José Eduardo Castanheiro

Vogal(ais): Prof. Doutor Joaquim Vital

Doutora Maria Helena Casimiro

Maio de 2012



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Departamento de Química

Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais sobre guanidinas ancoradas em suportes sólidos

Por:

Ricardo Nuno Monteiro dos Santos

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Sob orientação:

Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL

Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Joaquim Vital pela orientação prestada ao longo deste trabalho.

À Doutora Helena Casimiro pela disponibilidade, pela ajuda e supervisão sempre presentes, e por me apoiar nos momentos mais difíceis deste trabalho.

À Professora Doutora Ana Ramos e à Professora Doutora Isabel Fonseca, pelas palavras de ânimo e pelos conselhos.

À Carla Rodrigues, ao Nuno Costa e à Doutora Joana Pinto, pelas caracterizações efectuadas.

À D. Maria da Palma, à Mafalda Santos e à D. Maria José pela simpatia e pela colaboração.

À Alexandra Silva, pela ajuda valiosíssima, pela amizade e por me “dar na cabeça”.

Ao Tiago Ceia, pelo auxílio prestado, pela amizade e pelo companheirismo sempre presentes.

Ao Mário, ao Carlos, à Marta, à Cátia, à Inês e à Mariana, e a todos os meus amigos e colegas que de alguma maneira, contribuíram com a sua amizade e presença.

À minha família, por acreditarem em mim e pelo sacrifício que fizeram durante os anos do curso.

Resumo

O desenvolvimento tecnológico sempre assentou na utilização de combustíveis fósseis. Nos últimos anos, com o esgotamento desses recursos, tornou-se necessário desenvolver alternativas sustentáveis. Neste contexto, o biodiesel tem sido considerado como um dos biocombustíveis mais promissores como alternativa ao diesel de petróleo.

Um problema importante na produção de biodiesel catalisada por bases de Brönsted, é a hidrólise dos triglicéridos, levando à formação de sabões e, consequentemente, a emulsões persistentes. A água surge mesmo quando os reagentes são usados secos, devido à reacção entre o hidróxido e o álcool. Este problema pode ser ultrapassado pela utilização de catalisadores heterogéneos.

Neste trabalho prepararam-se catalisadores sólidos básicos a partir de sílicas mesoporosas SBA-15 e KIT-6, por ancoragem de uma guanidina (TBD), tendo sido testados dois diferentes agentes de ligação. Prepararam-se também membranas catalíticas poliméricas básicas compósitas por dispersão dos catalisadores básicos sólidos, em matrizes de poli(álcool vinílico) (PVA). Tentou-se também a preparação de catalisadores poliméricos básicos quer por ancoragem química de TBD, quer por técnicas de irradiação gama. Finalmente, procedeu-se à síntese directa de poli(vinil guanidina) (PVG), através da guanidinilação de uma matriz de polivinilamina.

As sílicas foram caracterizadas por TEM, adsorção de N₂, AE, TGA e XRD. A poli(vinilguanidina) foi caracterizada por FTIR. Estudaram-se os efeitos da reticulação no inchamento das membranas compósitas, bem como os efeitos da dispersão da sílica na hidrofília/hidrofobia da membrana.

Os catalisadores preparados foram testados na metanólise de óleo de soja, em reactor *batch*, sendo avaliados os efeitos do tipo de suporte, agente de ligação, reticulação das matrizes poliméricas e balanço hidrofílico/hidrofóbico na actividade e estabilidade dos catalisadores.

Palavras-chave: biodiesel; guanidina; membranas; sílicas

Abstract

Technological development has always relied on fossil fuels. In recent years, with the shortage of these resources, it has become necessary to develop sustainable alternatives. In this context, biodiesel has been considered as one of the most promising biofuels in alternative to conventional diesel.

An important issue in biodiesel production catalysed by Bronsted basis, is the hydrolysis of triglycerides, given to the formation of soap and, consequently, to persistent emulsions. Water still appears even when dried reactants are used, due to reaction between hydroxide and alcohol. This problem can be overcome by heterogeneous catalysts.

In this work, were prepared solid basic catalysts from mesoporous silicates SBA-15 and KIT-6, by anchoring guanidine (TBD), having been tested two different linking agents. It was also prepared composite basic polymeric catalytic membranes by dispersion of solid basic catalysts in a PVA matrix. It was also tried the preparation of basic polymeric catalysts either by chemically linking TBD or by gamma irradiation. Finally, the synthesis of poly(vinyl guanidine) (PVG) by guanidinilation of a poly(vinyl amine) (PVAm) matrix, was carried out.

The silica materials were characterized via TEM, N₂ adsorption, Elemental Analysis, Thermogravimetric Analysis and X-Ray Diffraction. Were studied the effects of crosslinking on the composite membrane swelling, as well as the effects of silica loading on the hydrophobicity of the composite membranes.

The catalysts were tested in transesterification of soybean oil, in batch reactor, having been evaluated the effects of the linking agent, crosslinking and hydrophilic/hydrophobic balance on the activity and stability of the catalysts.

Keywords: biodiesel; guanidine; membranes; silicas

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento	1
1.2.	Biocombustíveis	1
1.3.	Catálise	4
1.3.1.	Transesterificação com recurso a catálise homogénea	4
1.3.2.	Transesterificação com recurso a catálise heterogénea	5
2.	Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas	7
2.1.	Introdução	7
2.2.	Materiais e métodos	9
2.2.1.	Preparação dos catalisadores	9
2.2.1.1.	Ancoragem com 3-cloropropiltrimetoxisilano	9
2.2.1.2.	Ancoragem com 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano	11
2.2.2.	Caracterização dos catalisadores	12
2.2.2.1.	Adsorção de azoto	12
2.2.2.2.	Microscopia electrónica de transmissão (TEM)	12
2.2.2.3.	Difracção de raios-X (XRD)	12
2.2.2.4.	Análise termogravimétrica (TGA)	12
2.2.2.5.	Análise Elementar (AE)	13
2.2.3.	Ensaio catalítico	13
2.3.	Resultados e discussão	14
2.3.1.	Preparação dos catalisadores	14
2.3.2.	Caracterização dos catalisadores	17
2.3.2.1.	Microscopia electrónica de transmissão (TEM)	17
2.3.2.2.	Difracção de raios-X (XRD)	18
2.3.2.3.	Adsorção de azoto	21
2.3.2.4.	Análise elementar (AE)	23
2.3.2.5.	Análise termogravimétrica (TGA)	24

2.3.3.	Testes catalíticos	29
2.3.3.1.	Catalisadores suportados em SBA-15	29
2.3.3.2.	Catalisadores suportados em sílica KIT-6.....	32
2.4.	Modelação cinética	35
2.5.	Conclusões	37
3.	Membranas catalíticas poliméricas compósitas	39
3.1.	Introdução	39
3.2.	Materiais e métodos.....	39
3.2.1.	Síntese das membranas compósitas	39
3.2.2.	Caracterizações dos catalisadores	40
3.2.2.1.	Medição de espessuras	40
3.2.2.2.	Ensaio de inchamento	40
3.2.2.3.	Ângulos de contacto.....	41
3.2.3.	Ensaio catalítico.....	41
3.3.	Resultados e discussão.....	42
3.3.1.	Preparação dos catalisadores	42
3.3.2.	Caracterização dos catalisadores.....	43
3.3.2.1.	Medição de espessuras	43
3.3.2.2.	Ensaio de inchamento	43
3.3.2.3.	Ângulos de contacto.....	44
3.3.3.	Testes catalíticos	44
3.4.	Conclusões	46
4.	Membranas catalíticas poliméricas homogéneas	47
4.1.	Introdução	47
4.2.	Materiais e métodos.....	47
4.2.1.	Membrana simples de PVA+TBD.....	48
4.2.2.	Membrana de PVA com ancoragem química de TBD com ECH.....	48
4.2.3.	Membrana de PVA com TBD ancorada por irradiação	48
4.2.4.	Membrana de Polivinilguanidina	49

4.2.4.1.	Síntese de polivinilformamida	49
4.2.4.2.	Síntese de polivinilamina	49
4.2.4.3.	Reticulação da polivinilamina	49
4.2.4.4.	Síntese da polivinilguanidina	49
4.2.5.	Caracterização dos catalisadores.....	50
4.2.6.	Ensaio catalítico.....	50
4.3.	Resultados e discussão.....	50
4.3.1.	Preparação de catalisadores	50
4.3.2.	Caracterização dos catalisadores.....	53
4.3.2.1.	FTIR.....	53
4.3.2.2.	Análise Elemental	55
4.3.2.3.	Ensaio de inchamento	55
4.3.3.	Testes catalíticos	56
4.3.3.1.	Membrana densa TBD/PVA.....	56
4.3.3.2.	Membrana densa TBD/ECH/PVA	57
4.3.3.3.	Membrana densa TBD/PVA- γ	58
4.3.3.4.	Membrana de PVG.....	59
4.3.4.	Modelação cinética	60
4.3.4.1.	Hipóteses básicas	60
4.3.4.2.	Lei cinética	61
4.3.4.3.	Balanço à membrana	61
4.3.4.4.	Balances molares ao reactor	61
4.3.4.5.	Definição das condições fronteira.....	62
4.3.4.6.	Cálculos do modelo.....	62
4.4.	Conclusões	63
5.	Conclusões gerais.....	65
6.	Referências bibliográficas	66
7.	Anexos.....	69
	Série A.....	69

Índice de figuras

Figura 1.1 - Reacção de fermentação.	2
Figura 1.2 - Reacção de transesterificação.	3
Figura 1.3 - Reacção de saponificação	5
Figura 2.1 – Esquema da estrutura mesoporosa tubular característica da MCM-41.....	7
Figura 2.2 – Esquema do mecanismo de síntese da estrutura mesoporosa tubular.....	8
Figura 2.3 - Estrutura da sílica MCM-48..	8
Figura 2.4 - Ancoragem da TBD à sílica, utilizando CPTMS como agente de ligação.	15
Figura 2.5 - Ancoragem da TBD ao GPTMS.	16
Figura 2.6 - Ancoragem do GPTMS+TBD.	16
Figura 2.7 - Hidrofobização com BSA.....	16
Figura 2.8- Imagem TEM do catalisador TBD@C.KIT.nt.	17
Figura 2.9 - Imagem TEM do catalisador TBD@C.SBA.nt.	18
Figura 2.10 - Imagem TEM do catalisador TBD@C.SBA.tr.	18
Figura 2.11 – Difractogramas dos catalisadores com CPTMS.....	19
Figura 2.12 – Difractogramas dos catalisadores com GPTMS.....	20
Figura 2.13 – Curvas de distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.SBA.tr fresco (a) e após dois ensaios catalíticos (b).....	22
Figura 2.14 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em SBA-15, tratados com BSA.	26
Figura 2.15 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em SBA-15, não-tratados com BSA.	27

Figura 2.16 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em KIT-6, tratados com BSA.	27
Figura 2.17 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em KIT-6, não-tratados com BSA.	28
Figura 2.18 – Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@C.SBA.tr. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e a sua reutilização (R1).	29
Figura 2.19 – Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@C.SBA.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e duas reutilizações (R1 e R2).	30
Figura 2.20 – Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@G.SBA.tr e TBD@G.SBA.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com os catalisadores frescos (R0).	31
Figura 2.21 - Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@C.KIT.tr. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com os catalisadores frescos (R0) e a sua re-utilização (R1).	32
Figura 2.22 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com TBD@C.KIT.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e a sua reutilização (R1).	33
Figura 2.23 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com TBD@G.KIT.tr. Perfil de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).	34
Figura 2.24 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com TBD@G.KIT.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e as suas reutilizações (R1 e R2).	35
Figura 3.1 - Reticulação do PVA com glutaraldeído.	42
Figura 3.2 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com membranas compósitas. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0). A membrana PVA+TBD@G.KIT.nt foi reticulada com glutaraldeído.	45
Figura 4.1 - Ancoragem química da TBD utilizando epícloridrina.	51

Figura 4.2 - Síntese da poli (N-vinilguanidina).	51
Figura 4.3 - Mecanismo reaccional da etapa de hidrólise.	52
Figura 4.4 - Mecanismo de reticulação da PVAm com ácido succínico.	53
Figura 4.5 - Espectros de FTIR da PVG.	54
Figura 4.6 - Grupo guanidina na matriz polimérica.	54
Figura 4.7 - Transesterificação do óleo de soja com TBD directamente ancorada em membrana densa de PVA. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).	56
Figura 4.8 - Transesterificação do óleo de soja com TBD quimicamente ancorada em membrana densa de PVA. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).	57
Figura 4.9 - Transesterificação do óleo de soja com TBD ancorada por radiação gama em membrana densa de PVA. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).	58
Figura 4.10 – Metanólise do óleo de soja catalisada por PVG. Perfil de concentrações dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco.	59
Figura 4.11 - Perfil de concentração do óleo na membrana, a diferentes valores de conversão. Conversão adimensional ψ , em função da coordenada adimensional λ	63
Figura 7.1 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.SBA.nt.	69
Figura 7.2 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.SBA.nt R1.	69
Figura 7.3 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.tr.	71
Figura 7.4 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.tr R1.	72
Figura 7.5 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.nt.	73
Figura 7.6 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.nt.R0.	74
Figura 7.7 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.nt.R1.	75
Figura 7.8 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.tr.	76

Figura 7.9 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.tr.R0.....	77
Figura 7.10 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.nt.	78
Figura 7.11 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.nt.R0.....	79
Figura 7.12 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.tr.	80
Figura 7.13 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.tr.R0.....	81
Figura 7.14 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.nt.....	82
Figura 7.15 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.nt.R0	83

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Propriedades químicas do diesel convencional e do biodiesel.	3
Tabela 2.1 - Reagentes utilizados na síntese de SBA-15 e KIT-6 com CPTMS.	10
Tabela 2.2 - Reagentes utilizados na síntese de SBA-15 e KIT-6 com GPTMS.	11
Tabela 2.3 - Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.	14
Tabela 2.4 - Valores de áreas de BET e de volume poroso total para os catalisadores de base SBA-15.	21
Tabela 2.5 - Valores de áreas de BET e de volume microporoso total para os catalisadores de base KIT-6.	23
Tabela 2.6 - Percentagens mássicas de azoto e de carbono.	24
Tabela 2.7 – Perdas de massa durante a TGA nos catalisadores com CPTMS como agente de ligação.	25
Tabela 2.8 – Perdas de massa durante a TGA nos catalisadores com GPTMS como agente de ligação.	25
Tabela 2.9 - Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo acima descrito, aos pontos experimentais para o catalisador TBD@C.SBA.tr. Unidades em $\text{dm}^6\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$	37
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na síntese de membranas compósitas.	40
Tabela 3.2 - Valores médios de espessuras.	43
Tabela 3.3 - Percentagens médias de inchamento.	43
Tabela 3.4 - Valores médios para ângulos de contacto.	44
Tabela 3.5 - Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo anteriormente descrito, aos pontos experimentais para os catalisadores compósitos. Unidades em $\text{dm}^6\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$	45
Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese das membranas poliméricas homogéneas.	47

Tabela 4.2 – Análise elementar de C, N e H da amostra de PVG antes e depois do ensaio catalítico (percentagens mássicas).	55
Tabela 4.3 - Percentagens de inchamento da PVG em metanol e óleo de soja.	55
Tabela 4.4 - Coeficientes de sorção para metanol e óleo, calculados a partir dos dados de inchamento (Tabela 4.3).....	60

Lista de abreviaturas

TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno
PVA	Poli(álcool vinílico)
TEOS	Tetraetilortosilicato
CPTMS	3-cloropropiltrimetoxisilano
GPTMS	3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano
BSA	N,O – bistrimetilsililacetamida
FAME	Ésteres metílicos de ácidos gordos
ECH	Epicloridrina
DMSO	Dimetilsulfóxido
AIBN	2,2-Azobis(2-metil-propionitrilo)
NVF	N-Vinilformamida
PVNF	Polivinilformamida
PVAm	Polivinilamina
PVG	Polivinilguanidina

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Desde a Revolução Industrial que o desenvolvimento tecnológico e económico assenta na exploração de recursos fósseis e não renováveis. A demanda por tais recursos tornou-se, em anos recentes, ainda mais intensa devido ao crescimento económico dos países em desenvolvimento [1]. No entanto, estes recursos não serão capazes de sustentar indefinidamente as necessidades energéticas mundiais. Prevê-se o seu esgotamento, nomeadamente do petróleo, num futuro próximo, além de que a sua utilização implica graves consequências ambientais.

Uma vez que grande parte do consumo mundial de petróleo se deve ao sector dos transportes [2], torna-se urgente desenvolver alternativas energéticas “verdes” capazes de substituir, parcial ou totalmente, os derivados de petróleo.

1.2. Biocombustíveis

Por biocombustíveis, entende-se todo o combustível obtido a partir de biomassa [3]. Os biocombustíveis podem ser classificados de acordo com a matéria-prima utilizada e o processo de síntese utilizado [3] pelo que, não existe uma classificação rígida. De acordo com a classificação mais comum, os biocombustíveis podem ser de primeira geração (como o bioetanol, biodiesel, biogás, entre outros, sendo obtidos a partir de fontes vegetais ou animais também usadas na alimentação humana), segunda geração (tais como o etanol lignocelulósico ou combustível Fischer-Tropsch, obtidos a partir de fontes não-alimentares), e terceira geração, obtidos através de micróbios e microalgas [3].

Devido à disponibilidade de matéria-prima (soja, milho, cana-de-açúcar, entre outros) e à sua facilidade de processamento, os biocombustíveis de primeira geração são actualmente a alternativa mais pesquisada e utilizada. Contudo, a sua utilização levanta sérias questões, uma vez que entram em competição com a produção de alimentos para consumo humano, e pode promover a deflorestação, na demanda por terra arável [4]. A produção de biocombustíveis de segunda geração, cuja matéria-prima não é utilizada na alimentação humana, apresenta também dificuldades técnicas consideráveis devido à presença de lenhina na biomassa [4]. Já a produção com recurso a microalgas permite obter elevados rendimentos de combustível em comparação com as culturas convencionais [4-6], mas o processo apresenta-se pouco competitivo, devido ao

seu elevado preço [7, 8] e às dificuldades em assegurar o crescimento e sobrevivência das microalgas [7].

Surpreendentemente, o conceito de biocombustível não é novo. Já Henry Ford planeava mover o seu famoso Ford Modelo T a álcool, e o primeiro motor inventado por Rudolf Diesel era alimentado com óleo de amendoim [4, 9, 10]. No entanto, a produção de combustível a partir de petróleo, com abundância de matéria-prima e custos reduzidos, levou a que os biocombustíveis caíssem no esquecimento [9], vindo a ressurgir apenas em anos recentes. Os biocombustíveis mais utilizados são o bioetanol e o biodiesel.

O bioetanol é obtido maioritariamente através da fermentação dos açúcares provenientes do amido contido nos cereais [4]. A reacção de fermentação pode ser simplificada na forma:

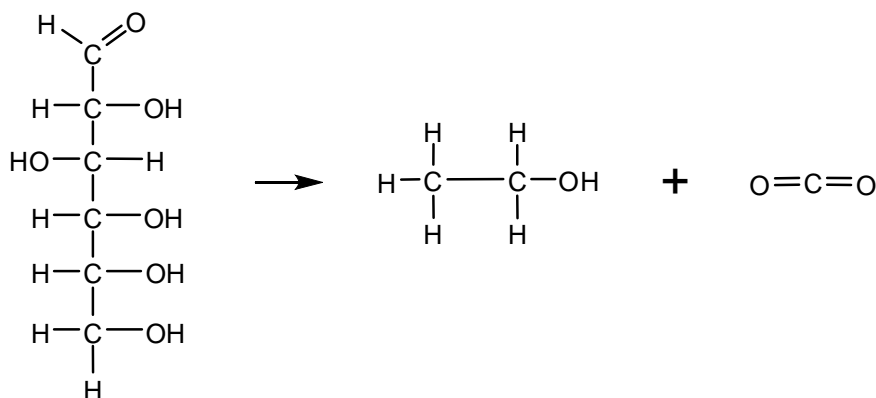


Figura 1.1 - Reacção de fermentação.

A nível mundial, a produção de bioetanol atingiu cerca de 86 biliões de litros em 2010 [11].

O biodiesel, sendo considerado um combustível verde feito a partir de recursos renováveis alternativos, causando menos emissões de CO₂ e reduzindo o efeito de estufa, tem sido apontado como uma alternativa bastante promissora ao diesel derivado de petróleo. Paralelamente, verifica-se ainda que, apesar de poder ser proveniente de diferentes fontes de matéria-prima, o biodiesel apresenta propriedades físico-químicas similares ou superiores às do diesel de petróleo (*vd.* Tabela 1.1).

Tabela 1.1 - Propriedades químicas do diesel convencional e do biodiesel. Adaptado de Helvani *et al* [12].

	Diesel	Biodiesel
Gravidade específica	0,85	0,88
Ponto de fulgor (K)	333-353	373-473
Ponto de turvação (K)	258-278	270-285
Água (vol%)	0,05	0,05
Carbono (vol%)	87	77
Enxofre (vol%)	0,05	0,05
Número de cetano	40-55	48-60

O biodiesel é não-tóxico, completamente biodegradável e possui também excelentes propriedades lubrificantes, podendo ser utilizado directamente nos motores já existentes, quer na sua forma pura, ou misturado com o diesel convencional [7, 13-15]. A nível mundial, a produção de biodiesel atingiu os 19 biliões de litros em 2010 [11].

Actualmente, o processo mais importante para a produção deste biocombustível é a transesterificação de óleos vegetais com metanol, obtendo-se no final uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos (o biodiesel), e glicerol como subproduto, conforme indicado na figura seguinte:

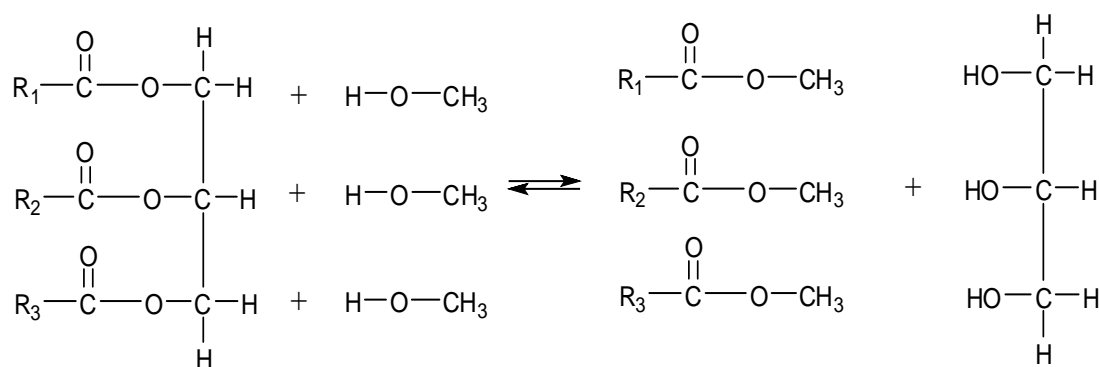


Figura 1.2 - Reacção de transesterificação.

Sendo a transesterificação uma reacção reversível, utiliza-se um excesso de metanol, com o objectivo de se deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos. A reacção pode ser catalisada por ácidos ou por bases [16].

1.3. Catálise

A catálise pode ser definida como um processo no qual a utilização de uma quantidade relativamente pequena de um agente externo à reacção, aumenta a velocidade dessa mesma reacção [17]. A catálise pode ser homogénea, em que o catalisador e os reagentes estão na mesma fase, heterogénea, na qual o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, ou enzimática, com um carácter intermédio entre as anteriores [17].

Na reacção de transesterificação de óleos vegetais, a catálise homogénea permite obter velocidades de reacção superiores, em comparação à catálise heterogénea, uma vez que não ocorrem limitações difusionais. Contudo, a recuperação do catalisador é muito mais difícil ou impossível, o que torna o processo mais moroso e economicamente dispendioso [12, 16].

1.3.1. Transesterificação com recurso a catálise homogénea

A produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais pode ocorrer com recurso à utilização de catalisadores homogéneos, sejam eles ácidos ou básicos.

Na transesterificação com recurso à catálise homogénea ácida, é utilizado como catalisador um ácido inorgânico, geralmente ácido sulfúrico ou sulfónico. Este método necessita de temperaturas elevadas e grande quantidade de álcool e mesmo sendo catalisado, apresenta uma baixa velocidade de reacção, pelo que não é utilizado a nível industrial [12, 16].

Actualmente os processos industriais para a produção de biodiesel utilizam catalisadores homogéneos fortemente básicos (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio dissolvido em metanol) [12, 16]. Estes, para além de serem nocivos para o ambiente, têm o inconveniente de hidrolisarem os triglicéridos levando à formação de sabões (*vd.* Figura 1.3) e, consequentemente, a emulsões persistentes [16].

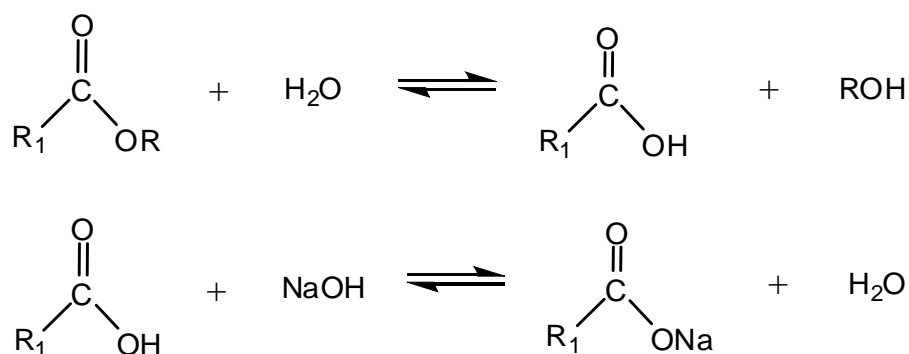


Figura 1.3 - Reacção de saponificação [16].

A água surge mesmo quando os reagentes são usados secos, devido à reacção entre o hidróxido e o álcool. Para além disso, a qualidade do biodiesel produzido é adversamente afectada pela presença do catalisador, pelo que este tem de ser removido [18]. Contudo os procedimentos de purificação exigidos requerem etapas de separação que, para além de morosas e economicamente dispendiosas, podem levar a sérios problemas ambientais devido ao consumo de grandes quantidade de água e à descarga de efluentes básicos [19]. Este problema pode ser ultrapassado pela utilização de catalisadores heterogéneos.

1.3.2. Transesterificação com recurso a catálise heterogénea

As vantagens dos catalisadores heterogéneos sobre os correspondentes homogéneos são óbvias, uma vez que podem ser facilmente separados da mistura reaccional e reutilizados. Deste modo, além de evitarem os passos de purificação requeridos quando são empregues bases homogéneas [12], o uso de catalisadores suportados em materiais de elevada área superficial permite ainda eliminar ou reduzir substancialmente a corrosão dos equipamentos que ocorre quando a catálise tem lugar em fase homogénea [12].

Uma variedade de catalisadores básicos e ácidos heterogéneos incluindo óxidos metálicos, hidróxidos e sais suportados em materiais de elevada área superficial como zeólitos, sílicas mesoestruturadas e resinas de troca iónica têm sido referenciados para obtenção de biodiesel [20-25]. Neste contexto, também a utilização de guanidinas tem sido estudada. Sendo bases orgânicas fortes mas menos corrosivas que as bases minerais, são boas alternativas para catálise básica homogénea [16] pelo que, a sua utilização em catálise heterogénea tem sido considerada, quando ancoradas em materiais mesoporosos com elevada área superficial [26].

Além da vantagem associada à maior facilidade de recuperação e/ou reciclagem dos catalisadores heterogéneos, os recentes avanços na catálise heterogénea têm também

evidenciado que a estrutura ou textura dos catalisadores sólidos afecta directamente a selectividade da reacção. Por este motivo a utilização de catalisadores dispersos ou ancorados em polímeros pode também ser vantajosa uma vez que a escolha apropriada do ambiente polimérico pode regular a adsorção/absorção selectiva de reagentes e produtos, e aumentar a actividade catalítica. Desta forma, a utilização de membranas catalíticas de base polimérica nas quais são imobilizados catalisadores básicos sólidos suportados em sílicas mesoporosas, ou a utilização de membranas poliméricas tornadas cataliticamente activas através da ancoragem de grupos funcionais adequados, podem ser alternativas bastante interessantes para a optimização do processo de produção de biodiesel por metanólise de óleos vegetais.

2. Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas

2.1. Introdução

Os catalisadores sólidos básicos utilizados no decorrer do presente trabalho foram preparados a partir de sílicas mesoporosas SBA-15 e KIT-6, por ancoragem de uma guanidina (TBD), tendo sido testados dois diferentes agentes de ligação.

A sílica, ou dióxido de silício, pode ser considerada como um polímero inorgânico que apresenta grupos silanóis Si-OH na sua superfície, que são responsáveis pela reactividade da sílica [27]. A utilização de sílicas mesoporosas apresenta vantagens face à utilização de zeólitos, pois as sílicas apresentam a possibilidade de ajustar o tamanho dos poros e a densidade dos centros activos, ao contrário do que acontece com os zeólitos [27]. Além disso, as sílicas mesoporosas apresentam poros de grande diâmetro, ao contrário dos zeólitos, que apresentam poros de pequeno diâmetro. Este facto é crucial para garantir a acessibilidade dos reagentes aos centros activos do catalisador. Em 1992, investigadores da Mobil Technology Company desenvolveram uma nova categoria de materiais mesoporosos com base em sílica, a que chamaram M41S [27].

Estes materiais podem apresentar diferentes estruturas tridimensionais, podendo possuir uma fase hexagonal bidimensional (designada por MCM-41), uma fase cúbica (designada por MCM-48) ou fases lamelares (como por exemplo, o MCM-50) [25]. De todas elas, a MCM-41 é a mais simples e tem sido a mais estudada [28]. A sua estrutura pode ser descrita como um conjunto de poros cilíndricos, dispostos hexagonalmente [28], como ilustrado na figura seguinte:

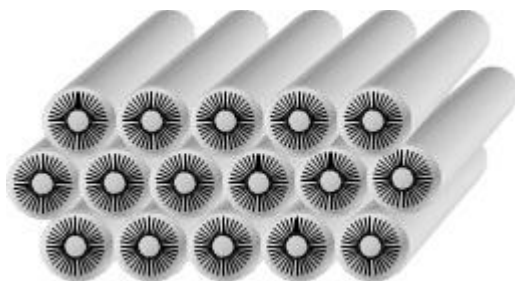


Figura 2.1 – Esquema da estrutura mesoporosa tubular característica da MCM-41.

A síntese de sílica mesoporosa baseia-se no método sol-gel e implica a utilização dum agente surfactante e de uma fonte de sílica. O agente surfactante é um copolímero tribloco com carácter anfifílico, o que leva à formação de micelas em meio aquoso. A fonte de sílica adicionada à solução sofre hidrólise, a qual pode ser catalisada ácida ou basicamente originando um polímero tridimensional [28]. A interação entre as micelas do surfactante e os oligómeros de sílica obtidos pela hidrólise vai formar uma estrutura final ordenada com arranjo hexagonal. Posterior calcinação permite remover o agente surfactante, ficando apenas a mesoestrutura de sílica, com dimensão de poros entre 2 e 50 nm [28].

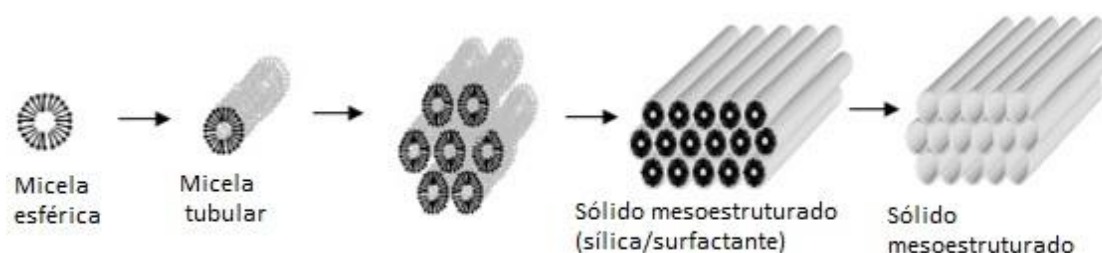


Figura 2.2 – Esquema do mecanismo de síntese da estrutura mesoporosa tubular.

Uma das sílicas mesoporosas mais representativas deste tipo de estrutura mesoporosa tubular é designada por SBA-15. Face à sílica MCM-41, a SBA-15 apresenta maior espessura de parede, o que lhe confere mais resistência térmica [28].

Por seu lado, as sílicas com estrutura MCM-48 têm suscitado interesse de investigadores [29, 30]. Comparativamente à estrutura hexagonal da SBA-15, a estrutura cúbica MCM-48 apresenta uma maior área superficial e um diferente arranjo de poros que permite o acesso facilitado aos centros activos [29]:

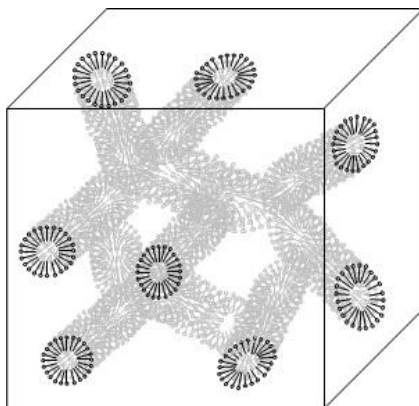


Figura 2.3 - Estrutura da sílica MCM-48. Adaptado de Schumacher *et al* [29].

Um típico material mesoporoso com simetria cúbica do tipo MCM-48 é a sílica KIT-6, o qual apresenta poros de grande diâmetro, podendo ir do 5 aos 12 nm, o que o torna interessante na catálise de reacções envolvendo moléculas de grandes dimensões, como é o caso dos triglicéridos [30].

2.2. Materiais e métodos

Neste subcapítulo, são apresentados os reagentes utilizados, bem como os procedimentos de preparação dos catalisadores mesoporosos. Tal como já mencionado, prepararam-se catalisadores sólidos básicos a partir de sílicas mesoporosas (SBA-15 e KIT-6), por ancoragem de uma guanidina (TBD), tendo sido testados dois diferentes agentes de ligação (3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) e 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)).

2.2.1. Preparação dos catalisadores

2.2.1.1. Ancoragem com 3-cloropropiltrimetoxissilano

Para a preparação de sílicas mesoporosas com CPTMS, utilizou-se como material de partida as sílicas SBA-15 e KIT-6. Ambas as sílicas mencionadas foram sintetizadas em paralelo, tendo sido depois sujeitas ao mesmo procedimento para ancoragem da guanidina.

A síntese da sílica SBA-15 efectuou-se com base no trabalho desenvolvido por Srivastava [31]. Começou-se por dissolver, em meio ácido, 2 g de copolímero Pluronic P123. A essa solução adicionou-se 4 g (4,73 mL) de tetraetilortosilicato (TEOS) e aqueceu-se a 40 °C durante a noite. O gel obtido foi então aquecido em autoclave a 100 °C, durante 24 h. Em seguida, o precipitado obtido foi filtrado, lavado com água destilada até se atingir pH neutro, e sujeito a calcinação a 550 °C durante 6 h.

A síntese da sílica KIT-6 foi realizada de acordo com o procedimento seguido por Kim *et al* [30]. Dissolveu-se 4 g de Pluronic P123 em 144 g de água destilada e 7,9 g de HCl a 35% e colocou-se a solução sob agitação a 35 °C. Em seguida adicionou-se 4 g de butanol e, após 1 h de agitação, adicionou-se 8,6 g de TEOS, agitando-se novamente durante 24 horas. Findo este período, aqueceu-se a 100 °C durante 24 h, em autoclave fechado, filtrou-se a quente o precipitado obtido, e secou-se na estufa a 100 °C durante 24 h. Finalmente lavou-se o pó obtido com uma mistura de etanol e HCl e posteriormente calcinou-se ao ar, a 550 °C.

Para se proceder à ancoragem da TBD, pré-activou-se 2,31 g de sílica em vácuo a 150 °C durante 18 h e em seguida adicionou-se 50 mL de tolueno seco e 1,79 g de CPTMS. Levou-se a mistura ao refluxo durante 3 h, num aparelho de Dean-Stark e posteriormente, a sílica foi lavada com tolueno seco (3 x 20 mL) e éter (2 x 20 mL). Como passo final, extraiu-se a sílica durante 24 h, com uma mistura 1:1 de diclorometano e éter.

Em seguida, foi necessário tratar a superfície da sílica com N,O – bistrimetilsililacetamida (BSA), de forma a torná-la hidrofóbica. Para isso, suspendeu-se num balão equipado com septo, 2 g de sílica em 75 mL de tolueno seco e levou-se a refluxo. Adicionou-se então 5,6 mL de BSA através do septo e manteve-se o refluxo durante 2,5 horas. Após esse tempo, lavou-se a sílica com tolueno seco, extraiu-se com metanol, em *soxhlet* durante 6 horas e secou-se a 100 °C durante a noite.

Na última etapa do procedimento, activou-se 1,3 g de sílica por aquecimento em vácuo, a 150 °C, durante 2 h. Suspendeu-se em 30 mL de tolueno seco, num balão de duas tubuladuras, e adicionou-se 0,28 g de TBD. Em seguida, aqueceu-se ao refluxo durante 7 h e arrefeceu-se a mistura até à temperatura ambiente. Filtrou-se o sólido e lavou-se cuidadosamente com tolueno seco (3 x 20 mL), metanol (20 mL), 1:1 (v/v) metanol/água (20 mL) e metanol (2 x 20 mL). Finalmente extraiu-se em *soxhlet* com uma mistura 1:1 de diclorometano/éter etílico, durante 18 h.

Paralelamente a este procedimento ancorou-se TBD às sílicas com CPTMS, mas sem efectuar o tratamento prévio com BSA. A tabela seguinte apresenta o resumo dos reagentes utilizados neste trabalho bem como as suas principais características.

Tabela 2.1 - Reagentes utilizados na síntese de SBA-15 e KIT-6 com CPTMS.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Pluronic P123	$(C_3H_6O.C_2H_4O)_x$	5 800	Aldrich CAS: 9003-11-6
Ácido clorídrico min. 37%	HCl	36,46	Riedel de Haën 7647-01-0
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	Merck CAS: 71-36-3
Tetraetilortosilicato	$C_8H_{20}O_4Si$	208,33	Merck-Schuchardt CAS: 78-10-4
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	92,14	Carlo Erba CAS: 108-88-3
3-Cloropropiltrimetoxisilano	$C_6H_{15}ClO_3Si$	199,72	Aldrich CAS: 2530-87-3
Diclorometano	CH_2Cl_2	84,93	Solvay CAS: 75-09-2
Éter	$C_2H_5OC_2H_5$	74,12	Panreac CAS 200-467-2
N,O – Bistrimetilsililacetamida	$C_8H_{21}NOSi_2$	203,43	Fluka CAS: 10416-59-8
Metanol	CH_3OH	32,04	Fluka CAS: 67-56-1
Etanol	CH_3CH_2OH	46,06	AGA CAS: 64-17-5
1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno	$C_7H_{13}N_3$	139,2	Aldrich CAS: 5807-14-7

2.2.1.2. Ancoragem com 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano

De forma a ancorar a TBD utilizando 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) como agente de ligação foram novamente utilizadas as sílicas SBA-15 e KIT-6. Estas foram sintetizadas de acordo com o procedimento já descrito em 2.2.1.1, mas a funcionalização decorreu de maneira diferente.

Começou-se por dissolver 0,65 g de TBD em 6,5 mL de dimetilformamida desidratada em atmosfera inerte, após o qual se adicionou 1 mL de GPTMS gota a gota. Manteve-se a solução em agitação à temperatura ambiente, durante 24 h. Em simultâneo, suspendeu-se 2 g da sílica em 20 mL de tolueno seco e levou-se a refluxo por 1 h. Após este período, adicionou-se a solução da TBD à suspensão da sílica, e refluxou-se a mistura resultante por 16 h.

De seguida, filtrou-se a sílica, lavou-se com 20 mL de tolueno seco e extraiu-se em *soxhlet* com éter/diclorometano (1:1) durante 16 h. No fim, secou-se na estufa a 40 °C. As sílicas obtidas com este procedimento foram divididas em partes iguais, sendo que metade foi sujeita a tratamento da superfície com BSA, após a ancoragem da TBD.

A tabela seguinte apresenta o resumo dos reagentes utilizados neste trabalho bem como as suas principais características:

Tabela 2.2 - Reagentes utilizados na síntese de SBA-15 e KIT-6 com GPTMS.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Pluronic P123	$(C_3H_6O.C_2H_4O)_x$	5800	Aldrich CAS: 9003-11-6
Ácido clorídrico min. 37%	HCl	36,46	Riedel de Haën 7647-01-0
1-butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	Merck CAS: 71-36-3
Tetraetilortosilicato	$C_8H_{20}O_4Si$	208,33	Merck-Schuchardt CAS: 78-10-4
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	92,14	Carlo Erba CAS: 108-88-3
Diclorometano	CH_2Cl_2	84,93	Solvay CAS: 75-09-2
Éter	$C_2H_5OC_2H_5$	74,12	Panreac CAS: 60-29-7
N,O – Bistrimetilsililacetamida	$C_8H_{21}NOSi_2$	203,43	Fluka CAS: 10416-59-8
Metanol	CH_3OH	32,04	Fluka CAS: 67-56-1
3-Glicidiloxipropiltrimetoxisilano	$C_9H_{20}O_5Si$	236,34	Aldrich CAS: 2530-83-8
Dimetilformamida	$(CH_3)_2NC(O)H$	73,09	Merck CAS: 68-12-2
Etanol	CH_3CH_2OH	46,06	AGA CAS: 64-17-5
1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno	$C_7H_{13}N_3$	139,2	Aldrich CAS: 5807-14-7

2.2.2. Caracterização dos catalisadores

De forma a determinar as características morfológicas, a presença de material orgânico ancorado e o impacto das condições reaccionais nos próprios materiais preparados, os catalisadores utilizados foram caracterizados através das técnicas de adsorção de azoto, microscopia electrónica de transmissão (TEM), difracção de raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA) e análise elementar (AE).

2.2.2.1. Adsorção de azoto

A caracterização textural dos catalisadores obtidos foi realizada através da análise das isotérmicas de adsorção de azoto. Esta técnica permite obter informação sobre a área superficial, sobre o volume médio de poros e sobre a distribuição de tamanho de poros do material em estudo [32]. No presente caso, foram traçadas isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K, utilizando um aparelho ASAP2010 da Micromeritics.

2.2.2.2. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

A microscopia electrónica de transmissão, vulgarmente designada por TEM (acrónimo inglês para *Transmission Electronic Microscopy*) contribui para a caracterização morfológica e para a determinação da estrutura cristalina dos materiais [33]. Para caracterizar as amostras preparadas, foi utilizado um microscópio electrónico de transmissão, modelo Hitachi H-8100 de 200 kV.

2.2.2.3. Difracção de raios-X (XRD)

Através da técnica não-destrutiva de difracção de raios-X, é possível verificar a existência de uma estrutura periódica e ordenada na sílica. Foi utilizado um difractómetro da PANalytical's modelo X'Pert PRO MRD, equipado com uma fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) 45 kV e 40 mA.

2.2.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica permite efectuar medições da quantidade e velocidade de variação de massa de um material em função da temperatura, em atmosfera controlada, submetendo essa amostra a um programa de temperatura controlada [34]. A variação da temperatura pode levar à quebra ou

formação de novas ligações entre as moléculas, o que leva à libertação de compostos voláteis ou à formação de produtos mais pesados. Esta técnica foi conduzida numa balança termogravimétrica, modelo 951 da TA Instruments.

2.2.2.5. Análise Elementar (AE)

A análise elementar é uma técnica destrutiva, que permite determinar quais os elementos presentes numa amostra, bem como a proporção entre si. Consiste na combustão dinâmica da amostra, juntamente com uma quantidade determinada de oxigénio. Os gases produzidos (NO_2 , CO_2 , H_2O e SO_2) são então arrastados por corrente de hélio, separados por cromatografia e detectados por condutividade térmica [35]. Foi utilizado um Analisador Elementar da Thermo Finnigan-CE Instruments, modelo Flash EA 1112 CHNS series.

2.2.3. Ensaios catalíticos

As sílicas preparadas no decorrer do presente trabalho foram utilizadas como catalisadores sólidos básicos na reacção de transesterificação de óleo de soja. Para isso, utilizou-se uma montagem composta por um reactor *Batch* encamisado, equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo. Os ensaios catalíticos foram conduzidos à pressão atmosférica e à temperatura de 60 °C, próximos do ponto de ebulição do metanol. A temperatura foi mantida através da utilização de um banho termostatzado da marca *Julabo*, modelo *ES 07*, equipado com uma sonda Pt100 mergulhada na mistura reaccional.

Carregou-se o reactor com 120 mL de metanol previamente desidratado, 1 mL de padrão interno (undecano) e 0,5 g de catalisador. Deu-se início à reacção com a adição de 5 mL de óleo de soja. Foram retiradas amostras ao longo do teste catalítico, com intervalos de 1 h, as quais foram posteriormente analisadas por cromatografia gasosa. Para o efeito recorreu-se a um cromatógrafo KONIC HRGC 3000C, equipado com uma coluna BGB-1 de polidimetilsiloxano de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, e com um detector de ionização de chama (FID) e injector Split/Splitless, tendo-se utilizado o seguinte programa de temperatura, em que o injector operou a 200 °C e o detector operou a 350 °C:

Tabela 2.3 - Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	100 °C
Isotérmica 1	2 min
Velocidade de aquecimento	10 °C/min
Temperatura intermédia	140 °C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	20 °C/min
Temperatura final	320 °C

Uma vez terminada a reacção, recolheu-se o catalisador, filtrou-se, lavou-se com metanol e secou-se a 60 °C, durante 12 horas.

2.3. Resultados e discussão

Neste subcapítulo são explicados os mecanismos reaccionais da ancoragem da TBD, bem como os resultados obtidos quer das caracterizações, quer dos testes catalíticos.

2.3.1. Preparação dos catalisadores

A preparação das sílicas decorreu de acordo com os procedimentos anteriormente descritos (vd secção 2.2.1.1 e 2.2.1.2). A utilização de agentes de ligação tinha como objectivo servir de intermediário entre os grupos OH presentes na superfície das sílicas e a TBD. No caso do CPTMS, pretendia-se efectuar a seguinte reacção:

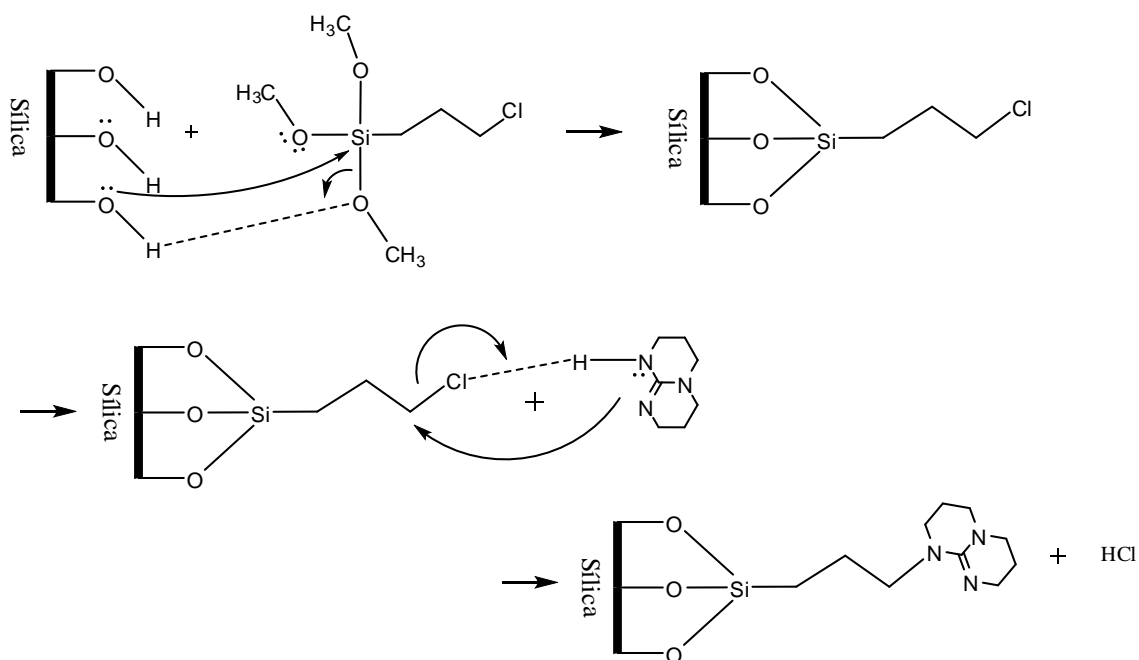


Figura 2.4 - Ancoragem da TBD à sílica, utilizando CPTMS como agente de ligação.

Em alternativa ao CPTMS, utilizou-se GPTMS como agente de ligação pois, segundo Melonia *et al* [36], permite obter melhor imobilização da TBD e melhor resistência à lixiviação. Além disso, a utilização deste agente de ligação, permite evitar a desactivação da TBD pelo ácido clorídrico libertado na reacção com o CPTMS.

A ancoragem do GPTMS decorre de maneira diferente da utilização do CPTMS. Primeiro, efectua-se a ligação da TBD ao grupo glicidil do GPTMS:

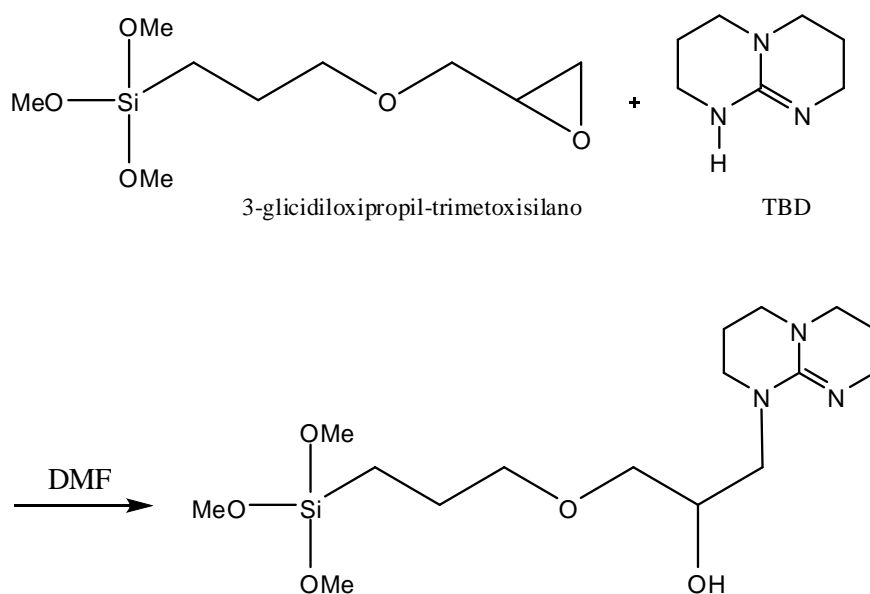


Figura 2.5 - Ancoragem da TBD ao GPTMS.

Em seguida, efectua-se a ancoragem do GPTMS+TBD aos grupos OH da sílica:

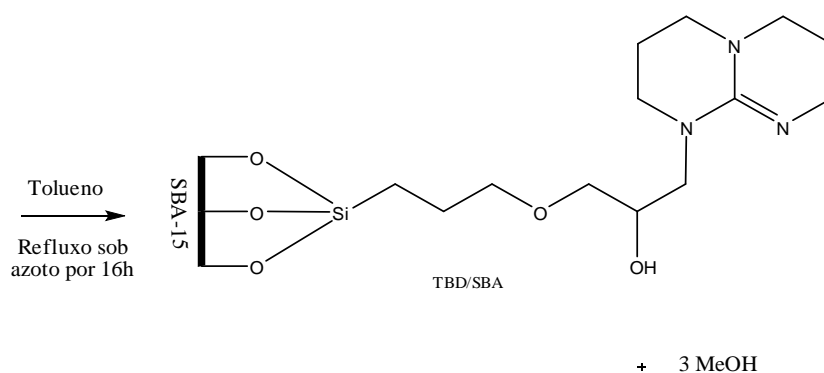


Figura 2.6 - Ancoragem do GPTMS+TBD.

A etapa de hidrofobização da superfície das sílicas com BSA, decorre da seguinte maneira:

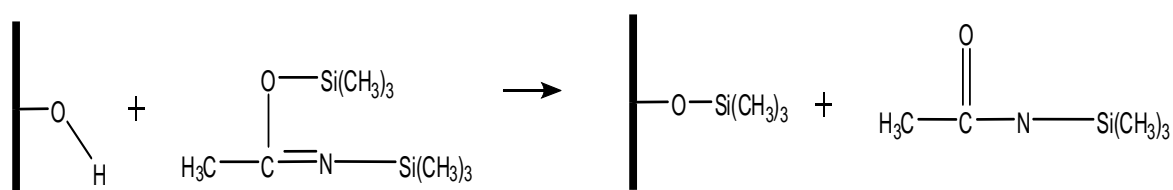
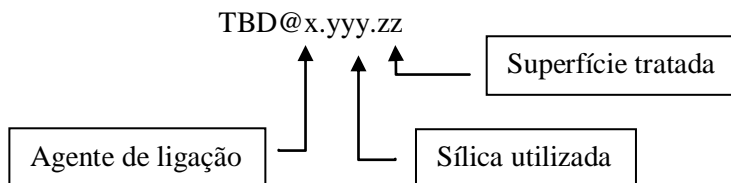


Figura 2.7 - Hidrofobização com BSA.

De forma a identificar quais os tratamentos efectuados nas sílicas envolvidas, optou-se pela seguinte codificação:



Por exemplo, o catalisador “TBD@C.SBA.tr” será uma sílica do tipo SBA, com CPTMS como agente de ligação à TBD, e com a superfície tratada. O catalisador “TBD@G.KIT.nt” será uma sílica do tipo KIT, com GPTMS como agente de ligação e sem tratamento de superfície.

2.3.2. Caracterização dos catalisadores

2.3.2.1. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

As Figura 2.8 até Figura 2.10 mostram imagens TEM dos catalisadores TBD@C.KIT.nt, TBD@C.SBA.nt e TBD@C.SBA.tr.

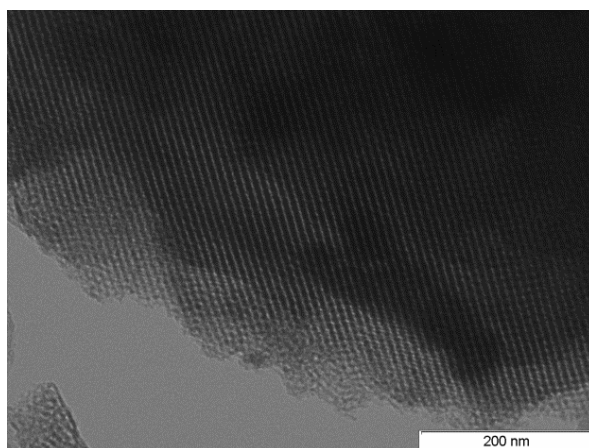


Figura 2.8- Imagem TEM do catalisador TBD@C.KIT.nt.

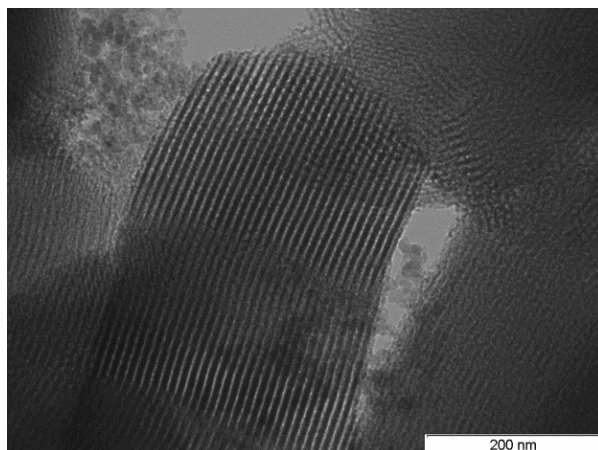


Figura 2.9 - Imagem TEM do catalisador TBD@C.SBA.nt.

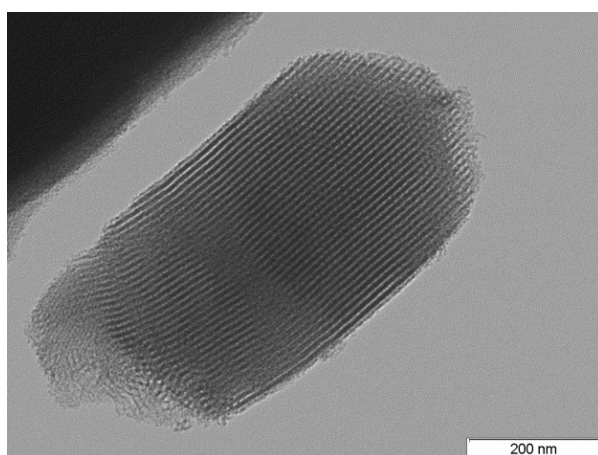


Figura 2.10 - Imagem TEM do catalisador TBD@C.SBA.tr.

Através das microfotografias obtidas, é possível observar a existência de estruturas mesoporosas bem definidas, de elevada regularidade e apresentando a simetria característica dos materiais de partida, sem colapso aparente da estrutura.

2.3.2.2. Difracção de raios-X (XRD)

Foram analisadas amostras antes e após os ensaios catalíticos, de forma a verificar a influência da reacção de transesterificação no estado do catalisador.

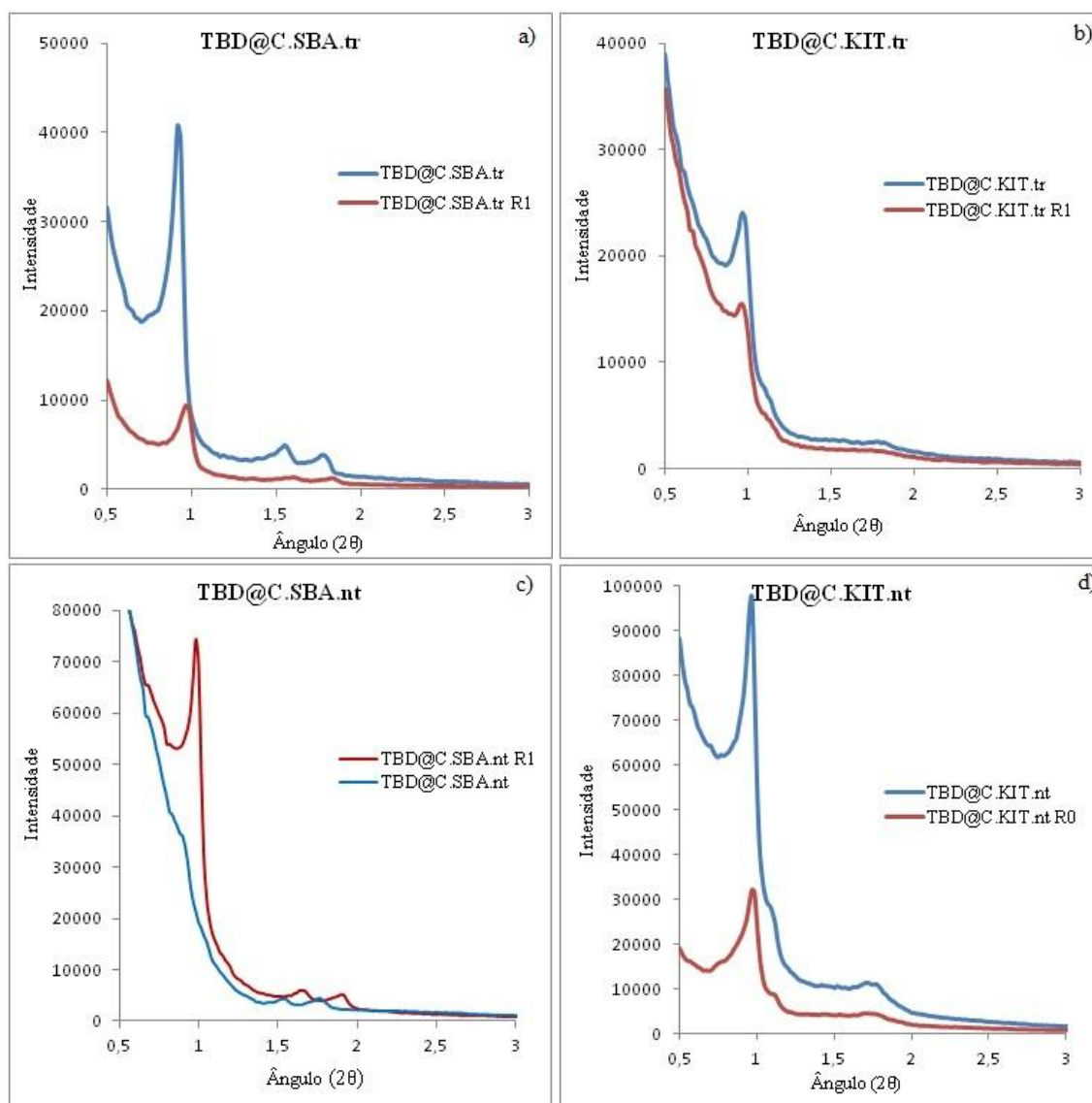


Figura 2.11 – Difractogramas dos catalisadores com CPTMS.

Comparando os catalisadores SBA e KIT, sujeitas às mesmas condições de funcionalização e reacção, verifica-se a existência de ordenamento estrutural, consistente com as geometrias previstas [29, 37]. Após duas reacções, ambos os catalisadores TBD@C.SBA.tr e TBD@C.KIT.tr apresentam diminuição da intensidade dos picos, o que sugere o entupimento do sistema poroso com moléculas orgânicas, o que leva à dispersão da radiação X, ou o colapso dos mesoporos, com a consequente perda de ordem.

Na Figura 2.11c), o difractograma obtido antes de efectuar reacção, não apresenta o pico na posição $2\theta = 1$. Isto pode dever-se à má sensibilidade do aparelho para ângulos de difracção baixos. Com efeito, a sílica tem uma estrutura amorfa e não-cristalina, sendo que o elemento periódico existente são os poros, que se encontram a grande distância uns dos outros, em comparação com o comprimento de onda dos raios-X, o que leva a que o sinal de difracção caia

para ângulos muito baixos. O facto de apresentar uma intensidade de pico superior, após efectuar duas reacções, exclui a possibilidade da ausência de pico antes das reacções, se dever a colapso estrutural. Não faria sentido a estrutura estar colapsada antes da reacção e não colapsada depois. Muito provavelmente o material orgânico acumulado nos poros durante a reacção de transesterificação, provoca o deslocamento da reflexão (100) para ângulos um pouco mais elevados, permitindo que, nas condições de operação do equipamento, o pico seja observado.

Por seu lado, na Figura 2.11d) observa-se a existência de uma perda considerável de intensidade dos picos do difractograma, após a reacção, que se pode também justificar com a presença de uma grande quantidade de material acumulado dentro dos poros ou perda de ordem por um parcial abatimento da estrutura.

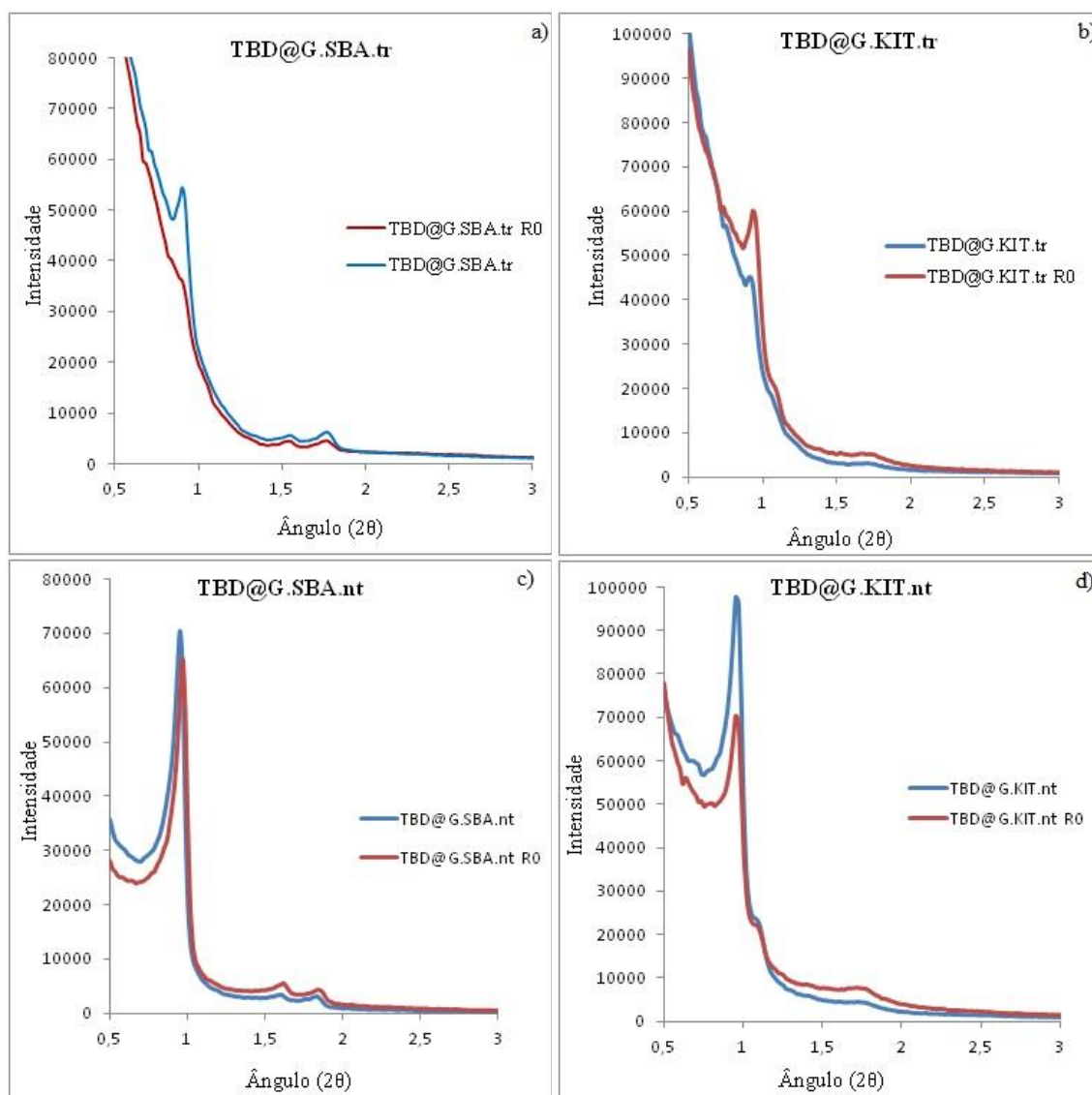


Figura 2.12 – Difractogramas dos catalisadores com GPTMS.

A Figura 2.12a), referente a um catalisador com sílica SBA funcionalizada com GPTMS e sujeita a trimetilsililação, mostra uma perda de intensidade dos picos após o ensaio catalítico. Por seu lado, a Figura 2.12b), referente a um catalisador com sílica KIT nas mesmas condições, apresenta um aumento da intensidade dos picos, após reacção de transesterificação. Este comportamento poderá ser justificado pela perda de material que tinha previamente sido ancorado, no decurso da reacção de transesterificação. Para os catalisadores TBD@G.SBA.nt e TBD@G.KIT.nt observa-se também perda de intensidade dos picos, com as possíveis causas já mencionadas.

A ocorrência de colapso estrutural ou bloqueio dos poros com moléculas de grandes dimensões pode ser confirmada ou desmentida, através de caracterização por adsorção de N₂ e por AE.

2.3.2.3. Adsorção de azoto

O cálculo das áreas de BET e dos volumes totais de poros a partir das isotérmicas de adsorção de N₂ permite inferir o colapso estrutural ou, cruzando com a informação de Análise Elementar, a presença de material orgânico no sistema poroso ao longo do processo de síntese e após as reacções, pois se os mesoporos estiverem ocupados, as áreas superficiais diminuem.

Tabela 2.4 - Valores de áreas de BET e de volume poroso total para os catalisadores de base SBA-15.

Catalisadores	Área de BET (m ² /g)	Volume poroso total (cm ³ /g)
SBA-15	1013,45	1,22
TBD@C.SBA.nt	487,23	0,73
TBD@C.SBA.nt R1	232,39	0,40
TBD@C.SBA.tr	533,85	0,85
TBD@C.SBA.tr R1	70,26	0,14
TBD@G.SBA.nt	311,79	0,50
TBD@G.SBA.nt R0	470,00	0,71
TBD@G.SBA.tr	315,48	0,50
TBD@G.SBA.tr R0	497,55	0,73

A grande redução do valor da área específica observada para todas as amostras dos catalisadores frescos, relativamente ao material parente SBA-15, confirma o sucesso da ancoragem de material orgânico na superfície da sílica.

Verifica-se que a área de BET dos catalisadores em que se usou o CPTMS como agente de ligação (TBD@C.SBA.xx) apresenta uma grande diminuição após dois ensaios catalíticos

consecutivos, sendo a maior redução observada com o TBD@C.SBA.tr. Este dado vem reforçar a hipótese, originada pela interpretação do XRD, de que ocorreu desabamento da estrutura ou bloqueio do sistema poroso com moléculas orgânicas, no decorrer dos testes catalíticos.

Os gráficos de distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.SBA.tr permitem visualizar o estado da estrutura antes e após os ensaios catalíticos:

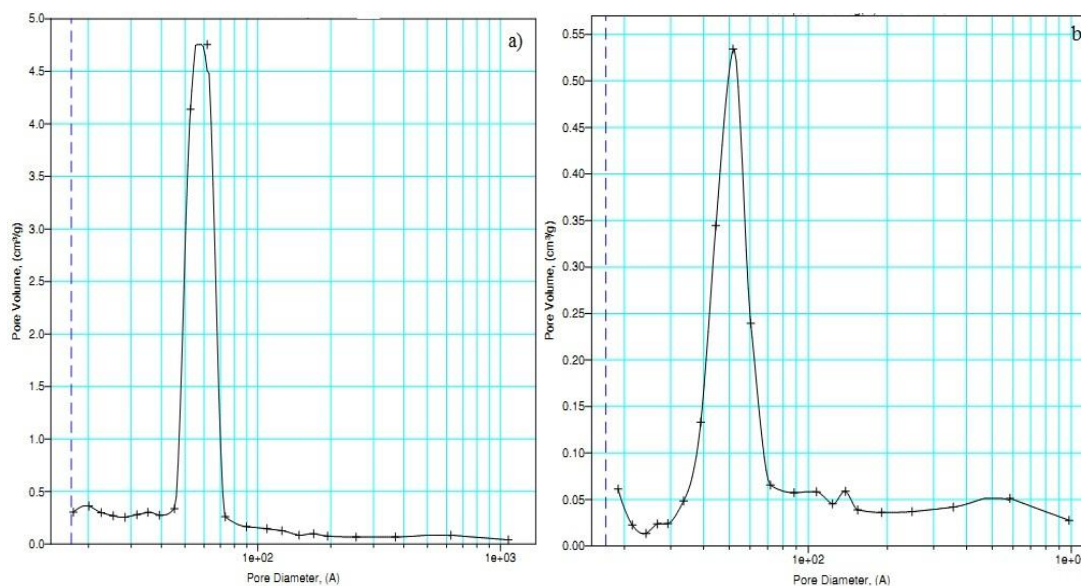


Figura 2.13 – Curvas de distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.SBA.tr fresco (a) e após dois ensaios catalíticos (b).

Observa-se o alargamento da distribuição do tamanho de poros após os ensaios catalíticos, o que pode comprovar a presença de material na estrutura, pois esse material vai entupir os poros mas estes não ficam entupidos da mesma forma, causando uma maior dispersão do tamanho dos poros. As curvas de distribuição do tamanho de poros para os outros catalisadores encontram-se no anexo A.

Para as sílicas SBA funcionalizadas com GPTMS porém, verifica-se um aumento da área superficial, o que sugere a libertação para a fase homogênea, no decorrer do ensaio catalítico, de material previamente ancorado no interior dos mesoporos. A perda de intensidade dos picos de XRD, observada também nestes casos, já não pode ser explicada pela acumulação de material orgânico no interior dos mesoporos e, muito provavelmente, será devida à sua coalescência, com consequente perda de periodicidade (Figura 2.12a) e Figura 2.11c)).

Tabela 2.5 - Valores de áreas de BET e de volume microporoso total para os catalisadores de base KIT-6.

Catalisadores	Área de BET (m ² /g)	Volume poroso total (cm ³ /g)
KIT	1015,03	1,16
C.KIT	865,69	1,14
TBD@C.KIT.nt	393,08	0,71
TBD@C.KIT.nt R0	672,74	1,01
TBD@C.KIT.nt R1	684,43	1,02
TBD@C.KIT.tr	417,53	0,55
TBD@C.KIT.tr R1	486,15	0,67
TBD@G.KIT.nt	232,87	0,40
TBD@G.KIT.nt R0	457,21	0,65
TBD@G.KIT.tr	288,92	0,45
TBD@G.KIT.tr R0	483,29	0,69

À semelhança do que se observou com os materiais baseados em SBA-15, verifica-se com os materiais baseados em KIT-6, uma significativa redução da área específica aquando da introdução do agente de ligação (C.KIT) e, posteriormente, da guanidina (TBD@X.KIT.xx).

Diferentemente do que se observou com os catalisadores baseados em SBA-15, observou-se com todas as amostras catalíticas baseadas em KIT-6 um aumento da área BET após os testes catalíticos, independentemente do agente de ligação usado. Este resultado sugere, à semelhança do que acontece com os catalisadores TBD@G.SBA.xx, que no decurso dos testes catalíticos, terá ocorrido lixiviação do material ancorado e, simultaneamente, coalescência dos poros do catalisador, a qual leva a uma perda de periodicidade da estrutura, como sugerido pela perda de intensidade dos picos de XRD (Figura 2.11b) e d) e Figura 2.12d)) Isto demonstra que o espaço livre na estrutura porosa aumentou, o que leva a supor que não ocorreu o colapso da estrutura nem ocorreu o bloqueio com moléculas orgânicas, mas sim que a estrutura porosa terá ficado mais livre, o que pode indicar a ocorrência de lixiviação.

2.3.2.4. Análise elementar (AE)

A Análise Elementar permite confirmar não somente a ancoragem de material orgânico (aumento do teor em carbono, relativamente ao material parente) e de guanidina (aumento do teor em azoto), mas também a presença de moléculas orgânicas no interior da estrutura porosa, através da comparação dos valores obtidos com os catalisadores frescos, com os valores obtidos após os ensaios catalíticos. Além disso, esta técnica permite também tirar ilações sobre a

ocorrência de lixiviação da TBD, se se verificar diminuição do teor em azoto após os ensaios catalíticos.

Tabela 2.6 - Percentagens mássicas de azoto e de carbono.

	Antes		Após R0		Após R1		Perda de azoto (%) após reacção
	Azoto	Carbono	Azoto	Carbono	Azoto	Carbono	
TBD@C.SBA.nt	2,13	10,55	-	-	0,31	6,73	85,45
TBD@C.SBA.tr	2,03	9,6	-	-	0,19	31,82	90,64
TBD@G.SBA.nt	3,4	15,035	1,55	10,14	-	-	55,41
TBD@G.SBA.tr	3,3	15,71	1,61	10,93	-	-	51,21
TBD@C.KIT.nt	3,04	9,45	0,42	5,98	-	-	86,18
TBD@C.KIT.tr	1,35	9,43	0,63	6,995	-	-	53,33
TBD@G.KIT.nt	4,28	17,81	1,89	10,92	-	-	55,84
TBD@G.KIT.tr	3,58	16,055	1,97	11,44	-	-	44,97

Todas os catalisadores estudados apresentam perdas significativas de azoto após a realização de ensaios catalíticos, o que indicia a perda de TBD ancorada. Porém, os catalisadores em que se usou GPTMS como agente de ligação, parecem ser mais estáveis do que aqueles em que se usou CPTMS. De uma forma geral observam-se menores perdas de azoto para os catalisadores com a superfície hidrofobizada por tratamento com BSA.

De uma forma geral, observa-se para todos os catalisadores uma diminuição do teor em carbono, após os ensaios catalíticos, o que vem corroborar a hipótese de lixiviação do material ancorado sugerida pela análise elementar. Exceptua-se o catalisador TBD@C.SBA.tr, utilizado em duas reacções consecutivas, o que, para além da perda quase total do azoto, apresenta um aumento muito significativo do teor em carbono, sugerindo o bloqueio do sistema poroso. Estas observações vão de encontro ao que foi previamente sugerido pelas caracterizações por XRD e adsorção de N₂.

2.3.2.5. Análise termogravimétrica (TGA)

Com esta técnica de caracterização, torna-se possível quantificar o teor em massa de moléculas orgânicas presentes na amostra e, consoante o momento em que a amostra foi recolhida, verificar a eficácia do processo de ancoragem do catalisador. Neste trabalho, a TGA

permitiu ainda comparar as ancoragens dos dois agentes de ligação utilizados, bem como verificar a influência da trimetilsililação na estabilidade da ancoragem.

As amostras foram sujeitas a um regime de aquecimento de 10 °C/min desde 30 °C até 850 °C, sob atmosfera de azoto. Para melhor efectuar a comparação, foram organizadas duas tabelas de percentagens mássicas com as sílicas diferenciadas pelo agente de ligação utilizado.

Tabela 2.7 – Perdas de massa durante a TGA nos catalisadores com CPTMS como agente de ligação.

Código da amostra	Massa da amostra analisada (mg)	Perda de água (%)	Perda de matéria não-ancorada (%)	Perda de matéria ancorada total (%)	Perda de massa atribuída à TBD (%)
SBA	6,158	7	-	-	-
C.SBA.nt	6,31	6,6	3,4	7	-
TBD@C.SBA.nt	4,415	2,8	2,2	12,4	5,4
C.SBA.tr	6,93	0,5	-	5,8	-
TBD@C.SBA.tr	6,662	1,2	1,8	11,4	5,6
KIT	7,931	5	-	-	-
C.KIT.nt	9,263	3,2	2,6	3,2	-
TBD@C.KIT.nt	8,558	2,5	3,2	14,1	10,9
TBD@C.KIT.tr	11,567	1	1,8	10,2	7

Tabela 2.8 – Perdas de massa durante a TGA nos catalisadores com GPTMS como agente de ligação.

Código da amostra	Massa da amostra analisada (mg)	Perda de água (%)	Perda de matéria não-ancorada (%)	Perda de matéria ancorada total (%)	Perda de massa atribuída à TBD (%)
SBA	7,607	6	-	-	-
TBD@G.SBA.nt	8,062	3,6	4,3	39,7	14,689
TBD@G.SBA.tr	8,465	3,7	3,5	31,7	11,729
TBD@G.KIT.nt	11,012	3	6	34	12,58
TBD@G.KIT.tr	10,199	2	3	22,5	8,325

Pelos valores obtidos por TGA, verifica-se que existe sempre uma pequena perda de massa que ocorre a temperaturas até cerca de 100 °C, a qual pode ser atribuída à libertação de água presente nos materiais de suporte. Essa água poderá reagir com o agente de ligação, diminuindo assim a quantidade de agente de ligação ancorado aos grupos OH presentes na superfície da sílica.

Verifica-se também que as sílicas não sujeitas ao tratamento com BSA, apresentam maiores perdas de massa, correspondentes a maiores percentagens de matéria ancorada, o que significa que a trimetilsililação poderá afectar a eficácia da ancoragem. Como a BSA ataca os grupos OH presentes na superfície da sílica, de forma a torna-la hidrofóbica, é possível que ataque também os grupos OH onde o agente de ligação está ancorado. Além disso, verifica-se uma maior perda de massa atribuída à TBD, nas sílicas funcionalizadas com GPTMS, o que pode significar que este agente de ligação é mais eficaz na ancoragem da TBD. A comparação visual dos termogramas obtidos permite visualizar melhor a diferença quantitativa de material ancorado:

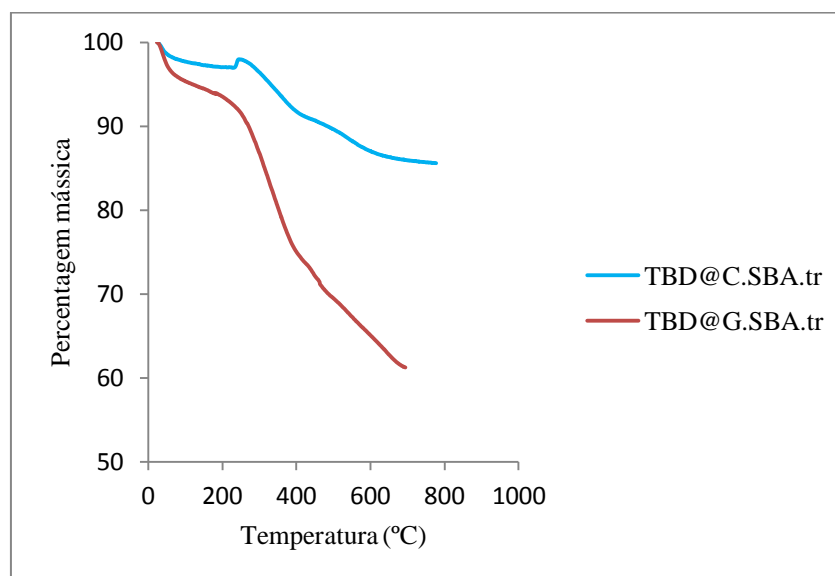


Figura 2.14 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em SBA-15, tratados com BSA.

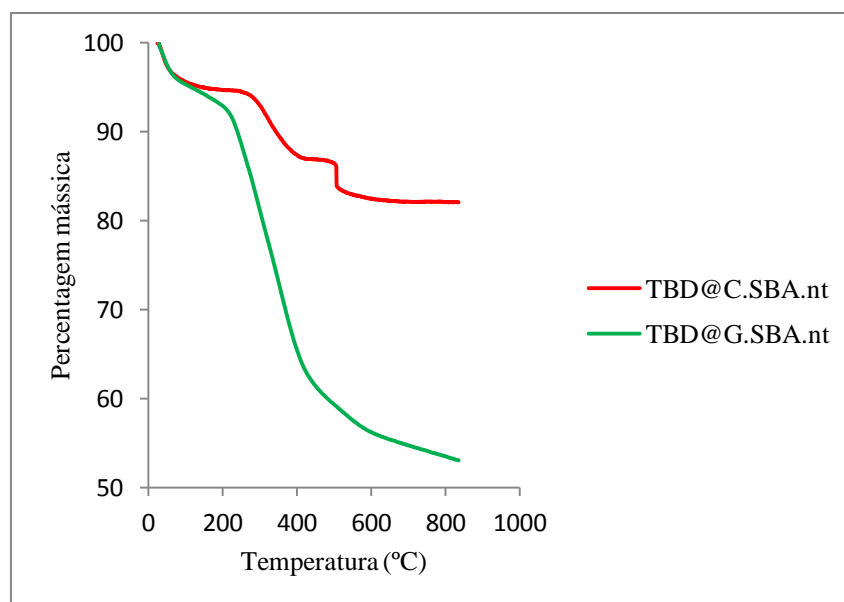


Figura 2.15 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em SBA-15, não-tratados com BSA.

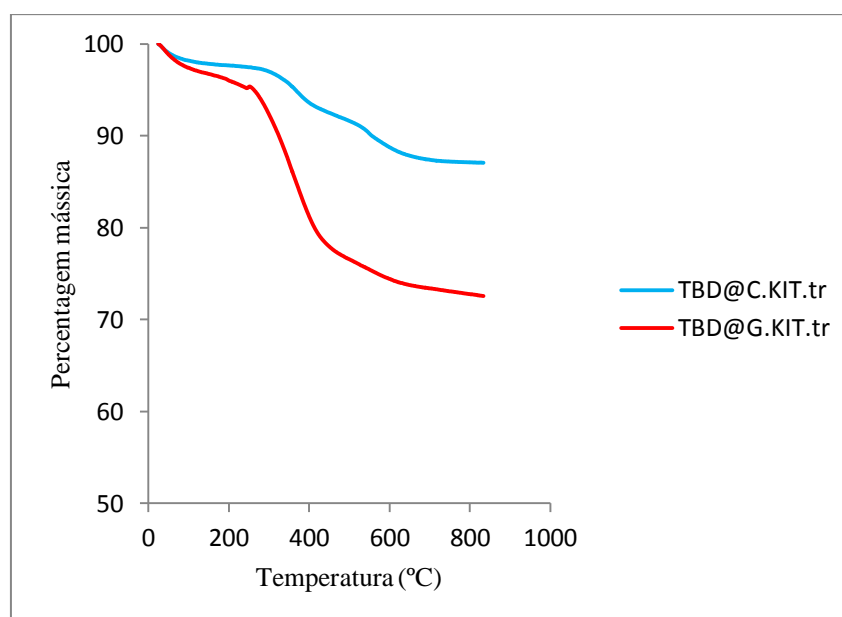


Figura 2.16 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em KIT-6, tratados com BSA.

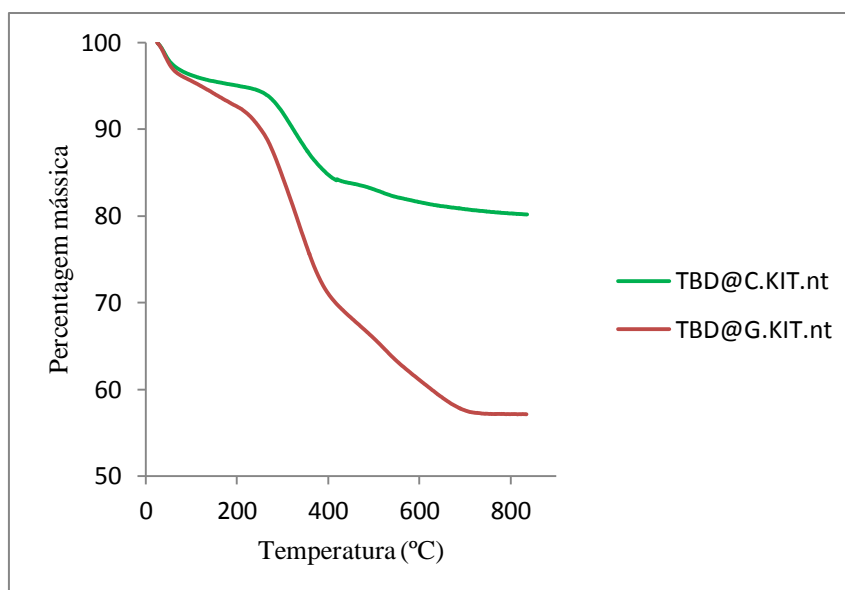


Figura 2.17 – Análise por TGA. Comparação entre catalisadores suportados em KIT-6, não-tratados com BSA.

Verifica-se que para sílicas sintetizadas com o mesmo procedimento, em que apenas se alterou o agente de ligação utilizado, obtém-se uma ancoragem mais eficaz nas sílicas com GPTMS.

2.3.3. Testes catalíticos

2.3.3.1. Catalisadores suportados em SBA-15

Os testes catalíticos foram conduzidos em condições de muito largo excesso de metanol, relativamente ao óleo de soja, de modo a conseguir-se a irreversibilidade aparente das reacções de transesterificação.

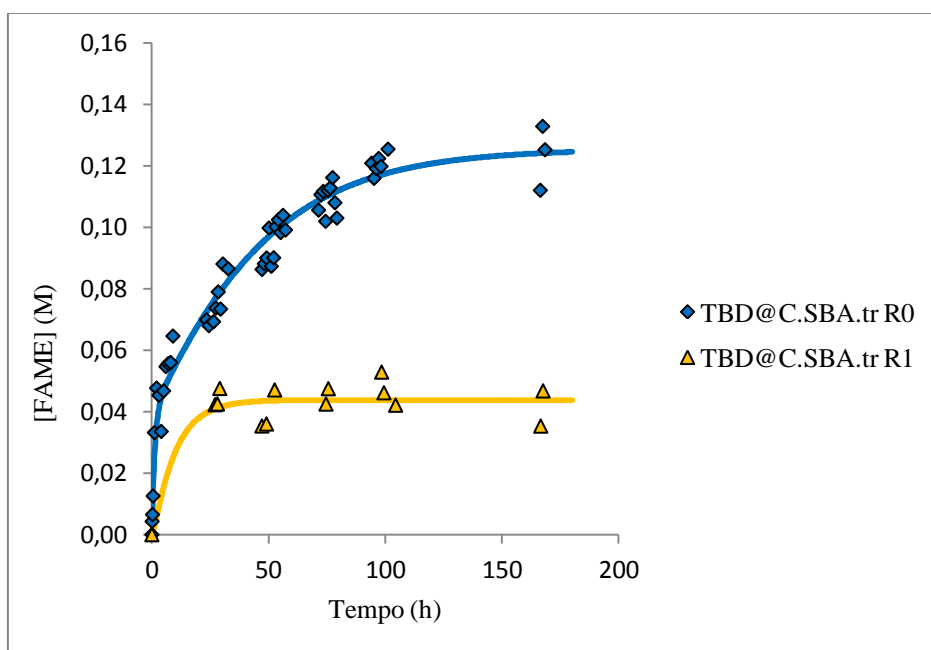


Figura 2.18 – Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@C.SBA.tr. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e a sua reutilização (R1).

Os resultados obtidos com o catalisador TBD@C.SBA.tr (Figura 2.18) indicam que na utilização R0, atingiu-se a conversão total dos triglicéridos em FAME, sendo que na sua reutilização parecem ser obtidos valores de concentração de FAME muito inferiores. No entanto, as caracterizações efectuadas a este catalisador indicam que o seu sistema poroso ficou seriamente bloqueado (Tabela 2.4) após a utilização R0 pelo que, os ésteres metílicos observados na utilização R1 poderão, em parte, resultar da libertação de material ainda presente no sistema poroso do catalisador e que não tinha saído com a lavagem intercalar, e não da reacção de transesterificação.

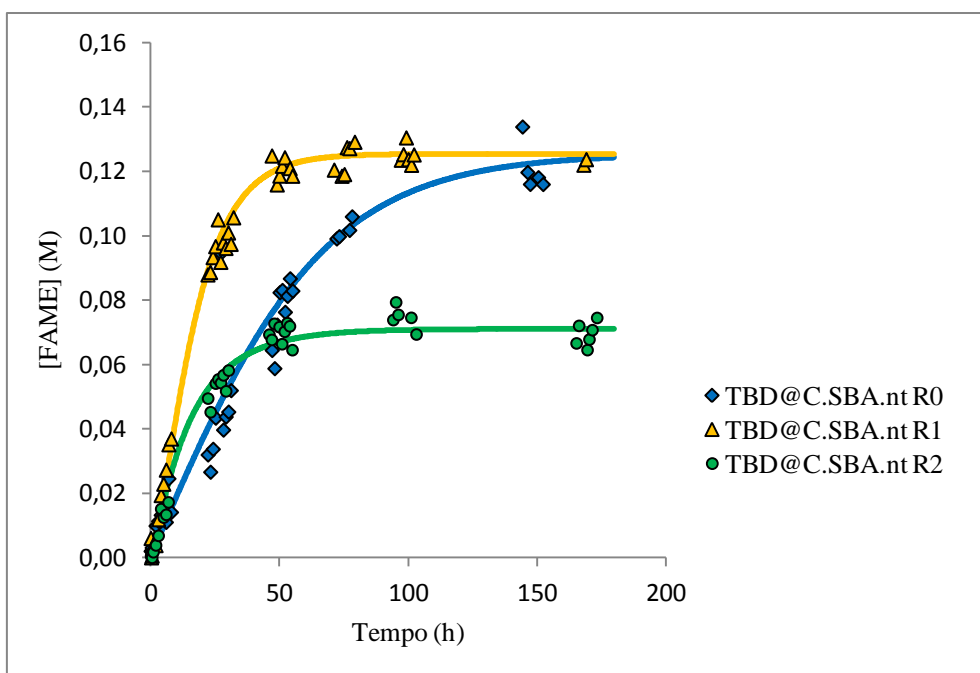


Figura 2.19 – Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@C.SBA.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e duas re-utilizações (R1 e R2).

Observa-se que, na primeira utilização do catalisador TBD@C.SBA.nt (Figura 2.19), a conversão máxima é atingida cerca de 150 h após o início do teste catalítico. Na 1ª re-utilização, a conversão máxima é alcançada muito mais rapidamente, após 50 h de reacção, traduzindo um aumento da actividade do catalisador, provavelmente em resultado do aumento da acessibilidade dos triglicéridos aos centros activos do catalisador após lixiviação de material ancorado na boca dos poros, durante a primeira corrida (R0). No entanto, a 2ª re-utilização (R2) apresenta uma concentração máxima de FAME que é cerca de metade da atingida nas duas anteriores utilizações da mesma amostra de catalisador, facto que sugere a ocorrência de desactivação durante este ensaio. Esta desactivação poderá resultar do envenenamento dos centros activos do catalisador (TBD) por ácidos gordos livres (FFA) presentes ou entretanto gerados no óleo. Os dados obtidos por análise elementar indicam que após os testes catalíticos, o catalisador perdeu mais de 80% do azoto presente no catalisador fresco, o que pode representar lixiviação de TBD e explicar parcialmente a desactivação observada no teste catalítico R2.

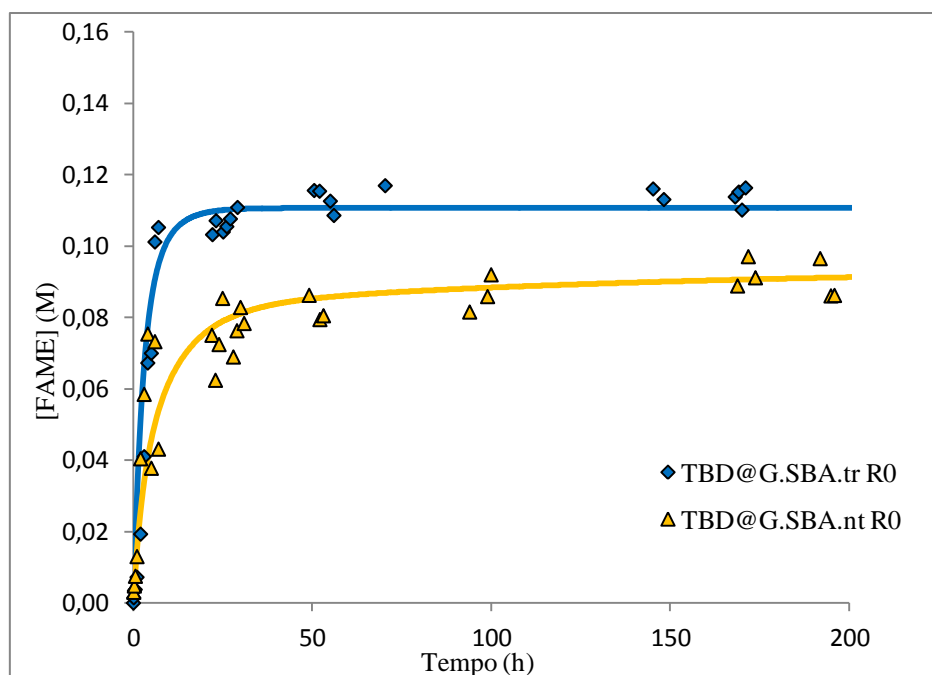


Figura 2.20 – Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@G.SBA.tr e TBD@G.SBA.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com os catalisadores frescos (R0).

O catalisador TBD@G.SBA.tr (Figura 2.20) permite obter a concentração máxima de FAME após cerca de apenas 5 h de reacção. Porém, não permite alcançar a concentração máxima possível. Isto pode dever-se à desactivação da guanidina durante o ensaio, resultante do envenenamento dos centros de TBD, como discutido anteriormente. O mesmo se observa com o catalisador TBD@G.SBA.nt (Figura 2.20). Esta desactivação ocorrida logo no primeiro ensaio, observada com os catalisadores suportados em SBA e em que se utilizou GPTMS como agente de ligação, pode dever-se à maior quantidade de água presente no sistema poroso destes catalisadores, como sugerido pelos resultados dos ensaios de TGA (Figura 2.14 até Figura 2.17). Em condições de catálise básica, esta água hidrolisaria os triglicéridos, dando origem a ácidos livres os quais, por sua vez, envenenariam os centros básicos do catalisador.

Muito provavelmente, uma pré-activação mais prolongada dos catalisadores contendo GPTMS, de modo a eliminar de forma mais eficaz a água presente na sua estrutura, poderá evitar a desactivação observada.

2.3.2.2. Catalisadores suportados em sílica KIT-6

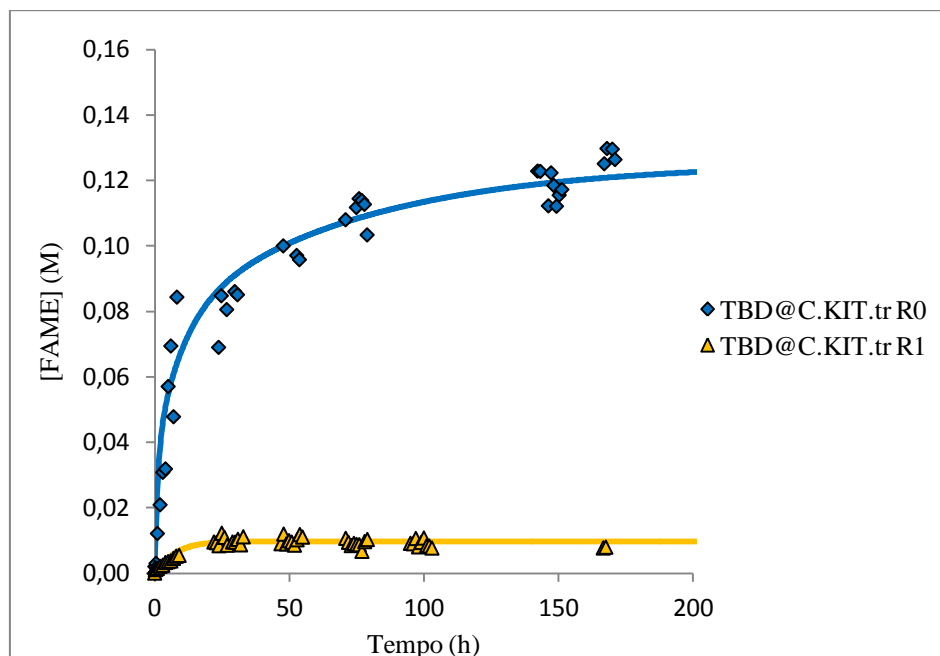


Figura 2.21 - Transesterificação de óleo de soja catalisada por TBD@C.KIT.tr. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com os catalisadores frescos (R0) e a sua re-utilização (R1).

Com os catalisadores suportados em KIT-6 em que se utilizou CPTMS como agente de ligação, observa-se uma velocidade inicial mais elevada (maior inclinação inicial das curvas cinéticas) do que com os correspondentes catalisadores suportados em SBA-15 (Figura 2.18 e Figura 2.19). Esta observação é, provavelmente, devida à maior acessibilidade dos centros activos do catalisador, em consequência do carácter tridimensional do material de suporte.

Porém, apesar da velocidade inicial muito elevada, com o catalisador TBD@C.KIT.tr foi apenas possível alcançar a conversão total em FAME após 200 h de reacção (Figura 2.21). Na reutilização deste catalisador (R1) observa-se um abaixamento da velocidade inicial, provavelmente consequência da lixiviação de guanidina, como é sugerido pelo abaixamento do teor em azoto após o primeiro ensaio catalítico (Tabela 2.6). Contudo, observa-se também um abaixamento drástico da conversão máxima em triglicéridos (cerca de dez vezes), a qual, tal como já discutido acima, é devida à completa desactivação do catalisador ocorrida durante o ensaio catalítico, provavelmente devida ao envenenamento dos centros de guanidina por FFAs.

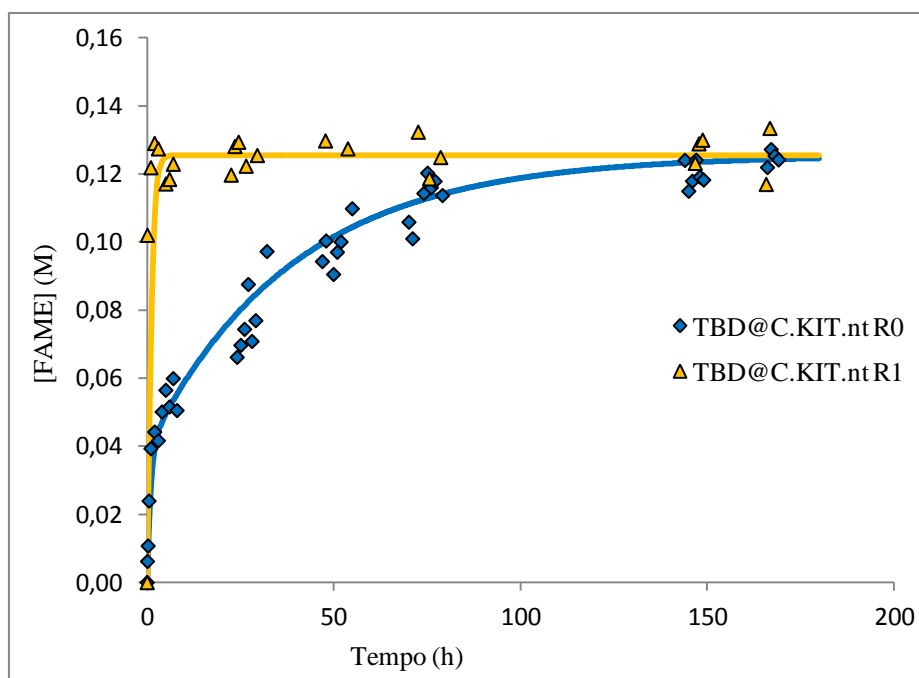


Figura 2.22 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com TBD@C.KIT.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e a sua re-utilização (R1).

Com o catalisador TBD@C.KIT.nt não só não se observa qualquer desactivação durante os ensaios catalíticos, como também se observa um aumento drástico da actividade catalítica na reutilização do catalisador (R1), sendo atingida a conversão completa em FAME, em cerca de 2 horas após o início da reacção (Figura 2.22). Este grande aumento de actividade, observado apesar da grande perda de azoto ocorrida no primeiro ensaio (Tabela 2.6), pode ser explicado pelo desbloqueio do sistema poroso do catalisador, hipótese suportada pelo aumento da área específica, observado após o ensaio R0 (Tabela 2.5)

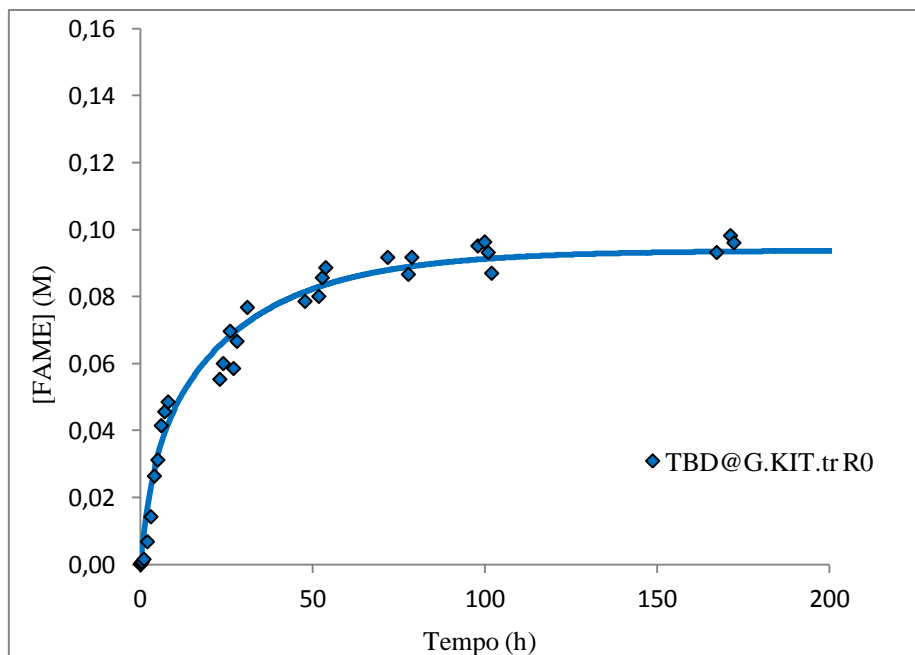


Figura 2.23 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com TBD@G.KIT.tr. Perfil de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).

O catalisador TBD@G.KIT.tr apresenta uma actividade inicial e uma conversão máxima em FAME mais baixas do que os restantes catalisadores suportados em KIT-6 (Figura 2.23). Porém, tal não se verifica com o TBD@G.KIT.nt (Figura 2.24), o qual exibe uma muito elevada actividade inicial, embora a conversão total em FAME, seja só atingida após 70 h de reacção. No segundo ensaio com a mesma amostra de catalisador, a actividade catalítica decresce consideravelmente, anulando-se praticamente no terceiro ensaio, provavelmente devido a lixiviação (ou metanólise) da guanidina.

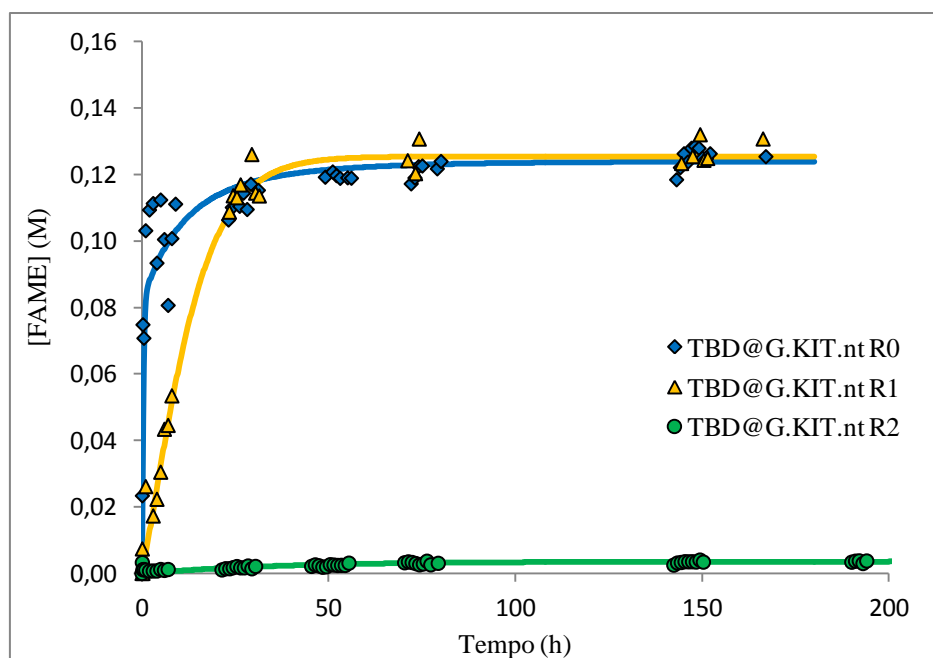


Figura 2.24 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com TBD@G.KIT.nt. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0) e as suas re-utilizações (R1 e R2).

A caracterização por AE permite verificar que o catalisador utilizado para o ensaio R1, continha apenas cerca de 44% do teor em azoto contido no catalisador fresco. É possível que, após o ensaio R1, tenha ocorrido nova perda de TBD o que explicaria a conversão atingida no ensaio R2. No entanto, não existem caracterizações deste catalisador após o ensaio R1, que permitam confirmar esta explicação.

2.4. Modelação cinética

A reacção de transesterificação dos triglicéridos presentes no óleo de soja com metanol é uma reacção reversível. No entanto, como os ensaios catalíticos foram conduzidos com largo excesso de metanol, o mecanismo reaccional pode ser aproximado por uma sequência em série de 3 reacções irreversíveis de 1ª ordem, onde TRIG é uma pseudo-espécie química agrupando os triglicéridos, DIG representa os diglicéridos, MONOG, os monoglicéridos e GLIC, o glicerol:



Assumindo-se um sistema reaccional pseudo-homogéneo, a sua cinética pode ser descrita pelo seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\begin{aligned}\frac{d[TRIG]}{dt} &= -k_1 [TRIG] \\ \frac{d[DIG]}{dt} &= k_1 [TRIG] - k_2 [DIG] \\ \frac{d[MONOG]}{dt} &= k_2 [DIG] - k_3 [MONOG]\end{aligned}\quad (1)$$

Desta forma, a equação de produção dos ésteres metílicos pode ser escrita na forma:

$$\frac{d[FAME]}{dt} = k_1 [TRIG] + k_2 [DIG] + k_3 [MONOG] \quad (2)$$

O sistema de equações diferenciais foi integrado usando-se o método de Euler, ajustando-se as curvas calculadas (as linhas mostradas nas Figura 2.18 até Figura 2.24) aos pontos experimentais, por modificação dos valores das constantes cinéticas k'_1 , k'_2 e k'_3 . Usou-se o Microsoft Excel e a sua rotina Solver como ferramentas informáticas, tendo-se adoptado como função objectivo, o somatório dos quadrados dos desvios. Os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 2.9.

Em todos os casos já acima discutidos, em que a conversão máxima em FAME foi inferior à conversão total, foi necessário, para que o ajuste fosse possível, assumir desactivação do catalisador, segundo uma cinética separável de 1ª ordem (kd_a). Esta assumption, vem assim reforçar, nos casos em que foi necessária, a hipótese de desactivação do catalisador no decurso do ensaio catalítico. Deve ser notado que esta desactivação é de natureza diferente da que decorre da lixiviação da guanidina, uma vez que neste último caso, o catalisador activo passaria do sólido para a fase líquida homogénea, mantendo-se ou mesmo reforçando-se a actividade catalítica no decorrer da experiência. A ocorrência de desactivação durante o ensaio catalítico sugere envenenamento dos centros activos do catalisador ou bloqueio quase total do seu sistema poroso.

Um bloqueio parcial do sistema poroso é também sugerido pelos resultados obtidos com os ensaios de reutilização da mesma amostra catalítica, em que se observa uma diminuição de k'_1 e um aumento de k'_2 e k'_3 , traduzindo uma diminuição da acessibilidade dos triglicéridos aos centros activos e o correspondente aumento da mesma para os diglicéridos e monoglicéridos.

Esta situação é claramente observada com as amostras catalíticas TBD@C.SBA.tr e TBD@C.KIT.tr. Também se observa o efeito contrário, de desbloqueio do sistema poroso, traduzido pelo aumento de $k'1$, como é o caso dos resultados obtidos com as amostras TBD@C.SBA.nt e TBD@C.KIT.nt.

Tabela 2.9 - Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo acima descrito, aos pontos experimentais para o catalisador TBD@C.SBA.tr. Unidades em $\text{dm}^6\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$.

	k'1	k'2	k'3	kd_a
TBD@C.SBA.tr R0	$8,00.10^{-03}$	$4,00.10^{-04}$	$3,00.10^{-04}$	0
TBD@C.SBA.tr R1	$6,40.10^{-04}$	$3,41.10^{-03}$	$1,03.10^{-01}$	0,1
TBD@C.SBA.nt R0	$6,40.10^{-04}$	$3,80.10^{-04}$	1.10^{-03}	0
TBD@C.SBA.nt R1	$1,20.10^{-03}$	$2,458.10^{-03}$	$9,22.10^{-03}$	0
TBD@C.SBA.nt R2	$1,38.10^{-03}$	$4,858.10^{-03}$	$9,22.10^{-04}$	0,051
TBD@G.SBA.tr R0	$8,00.10^{-03}$	$8,00.10^{-03}$	$4,00.10^{-03}$	0,16
TBD@G.SBA.nt R0	$4,00.10^{-03}$	$1,00.10^{-03}$	$2,00.10^{-05}$	0,006
TBD@C.KIT.tr R0	$8,00.10^{-03}$	$1,00.10^{-03}$	$1,40.10^{-04}$	0
TBD@C.KIT.tr R1	$3,00.10^{-04}$	$4,50.10^{-03}$	$9,90.10^{-04}$	0,15
TBD@C.KIT.nt R0	$1,00.10^{-02}$	$2,70.10^{-04}$	$1,03.10^{-01}$	0
TBD@C.KIT.nt R1	$4,05.10^{-02}$	$2,20.10^{-02}$	$2,80.10^{-02}$	0
TBD@G.KIT.tr R0	$2,60.10^{-03}$	$4,00.10^{-04}$	$1,00.10^{-03}$	0,028
TBD@G.KIT.nt R0	$3,00.10^{-02}$	$3,00.10^{-02}$	$8,00.10^{-04}$	0,024
TBD@G.KIT.nt R1	$2,10.10^{-03}$	$4,00.10^{-03}$	$2,0.10^{-03}$	0
TBD@G.KIT.nt R2	$3,00.10^{-05}$	$1,20.10^{-05}$	$4,0.10^{-03}$	0,028

2.5. Conclusões

Os catalisadores mesoporosos obtidos apresentam estruturas bem definidas e sem colapso aparente. A ancoragem dos agentes de ligação CPTMS e GPTMS parece, de acordo com a caracterização efectuada, ter sido bem conseguida, permitindo a consequente ancoragem da TBD. O GPTMS aparenta ser o agente de ligação mais eficaz contudo, a desactivação da TBD aparenta ser ligeiramente superior à observada com o CPTMS. A caracterização por TGA sugere a presença de água nas estruturas mesoporosas, que pode competir com os grupos OH da superfície do catalisador, reagindo com os agentes de ligação CPTMS e GPTMS, diminuindo a eficácia da sua ancoragem e consequentemente, da TBD. Essa água pode ainda levar à formação

de ácidos livres que, juntamente com os ácidos livres presentes no óleo de soja, podem levar à desactivação da TBD.

Observou-se ainda que o tratamento da superfície com BSA pode influenciar negativamente a ancoragem dos agentes de ligação. Como a BSA ataca os grupos OH presentes na superfície das sílicas, de modo a torná-las hidrofóbicas, é possível que ataque também os grupos OH onde os agentes de ligação estão ancorados.

Os catalisadores foram utilizados na transesterificação do óleo de soja, tendo-se alcançado na maior parte dos casos, a conversão total em FAME. No entanto, a caracterização realizada por análise elementar e os dados cinéticos obtidos, permitem inferir que todos os catalisadores sofreram perdas acentuadas de carbono e azoto, indiciando a lixiviação de material ancorado e, mais concretamente, da TBD. Simultaneamente, o cruzamento com os dados da XRD e adsorção de N_2 , parece indicar a perda de ordem estrutural na maioria dos catalisadores utilizados.

3. Membranas catalíticas poliméricas compósitas

3.1. Introdução

Neste capítulo descreve-se a preparação de membranas de PVA compósitas obtidas por dispersão dos catalisadores descritos no capítulo anterior, em matrizes do polímero.

Quando se selecciona uma membrana polimérica como suporte catalítico, é preciso ter em conta a sua estabilidade (mecânica, química e térmica), a sua selectividade e permeabilidade, o seu custo e a sua compatibilidade com as partículas do catalisador [38].

O PVA é um polímero semi-cristalino produzido a partir da polimerização de poli (vinil acetato), seguida da sua hidrólise. Esta reacção é incompleta, o que leva à obtenção de PVA com vários graus de hidrólise [39]. É um polímero hidrofílico, devido à presença de grupos OH, com elevada capacidade de inchamento em água. Estas características, aliadas à sua biocompatibilidade, não-toxicidade e propriedades elásticas, tornam-no bastante útil em aplicações biomédicas como a libertação controlada de fármacos, hemodiálise, criação de órgãos artificiais, entre outras [40, 41].

3.2. Materiais e métodos

Para sintetizar as membranas referidas, utilizaram-se catalisadores suportados em sílicas mesoestruturadas sintetizados como descrito no capítulo anterior.

3.2.1. Síntese das membranas compósitas

Dissolveu-se 1,6 g de PVA em 20 mL de água para obter uma concentração em solução de 8%. Após a dissolução, adicionou-se 0,5 g de sílica e agitou-se magneticamente de forma a homogeneizar a solução. Em seguida, adicionou-se 1,82 g de solução de glutaraldeído a 1%, de forma a obter uma reticulação de 2%. Em seguida, agitou-se a solução e transferiu-se para uma caixa de Petri. Sujeitou-se a solução a ultra-sons durante 15 min para desarejar e simultaneamente, promover a dispersão do catalisador no suporte polimérico. Secou-se na estufa a 50 °C com corrente de argon durante 36 h.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na síntese de membranas compósitas.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
PVA (99+% hidrolizado)	(C ₂ H ₄ O) _x	89 000-98 000	Aldrich CAS: 9002-89-5
Sol. aq. Glutaraldeído a 50%	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	Fluka CAS: 111-30-8

3.2.2. Caracterizações dos catalisadores

As membranas compósitas obtidas foram caracterizadas com recurso a medição de espessuras, ensaios de inchamento e medições de ângulos de contacto.

3.2.2.1. Medição de espessuras

A espessura dos catalisadores foi determinada recorrendo a um micrómetro da *Braive Instruments*, com uma precisão de 0,001 mm. Para cada membrana realizaram-se 20 medições em diferentes locais, calculando-se então o valor médio da sua espessura.

3.2.2.2. Ensaios de inchamento

Para efectuar os ensaios de inchamento, secaram-se vários pedaços das amostras em vácuo a 80 °C durante 24 h. Após esse tempo, os pedaços foram pesados e adicionaram-se 5 mL de solvente, ficando mergulhados durante 48 h. Em seguida, o excesso de solvente foi removido com papel absorvente e procedeu-se à pesagem. Conhecendo-se o peso seco e o peso inchado, é possível determinar o aumento da massa e, consequentemente, a percentagem de inchamento das membranas, recorrendo à expressão:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

onde a grandeza m_0 corresponde ao peso seco e a grandeza m corresponde ao peso inchado. Os ensaios foram realizados com metanol, óleo alimentar e glicerol, que são os solventes presentes no meio reaccional, e repetidos três vezes, para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

3.2.2.3. Ângulos de contacto

Chama-se ângulo de contacto ao ângulo formado pelo encontro de uma interface líquido/vapor com a superfície de um sólido. A medição de ângulos de contacto permite verificar a interação entre um líquido e a superfície do sólido, de forma a determinar a hidrofília/hidrofobia desse sólido. Neste trabalho, utilizou-se um goniómetro e o correspondente *software* CAM100 série 110057.

Para efectuar as medições, colocaram-se pedaços da membrana catalítica sobre um disco plano de teflon e em seguida, depositou-se uma gota de água destilada sobre esses pedaços, utilizando uma seringa de bico serrado. Em cada medição, foram capturadas 10 imagens sucessivas, com um intervalo entre si de 500 ms, e os ângulos foram obtidos através do *software*.

3.2.3. Ensaios catalíticos

Para testar a eficácia das membranas descritas na metanólise do óleo vegetal, utilizou-se uma montagem composta por um reaktor *Batch* encamisado, equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos à pressão atmosférica e à temperatura de 60 °C, próximos do ponto de ebulição do metanol. A temperatura foi mantida através da utilização de um banho termostatzado da marca *Julabo*, modelo *ES 07*, equipado com uma sonda Pt100 mergulhada na mistura reaccional.

Carregou-se o reaktor com 120 mL de metanol previamente desidratado com peneiros moleculares, 1 mL de padrão interno (undecano) e 0,5 g de membrana, deixando-se o meio em agitação durante a noite. Deu-se início à reacção com a adição de 5 mL de óleo de soja. Foram retiradas amostras de 0,5 ml ao longo do teste catalítico, com intervalos de 1 h. Uma vez terminada a reacção, recolheu-se o catalisador, filtrou-se, lavou-se com metanol e secou-se em vácuo a 60 °C, durante 12 horas.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Preparação dos catalisadores

A utilização do glutaraldeído tinha como objectivo reticular 2% dos grupos OH presentes na matriz polimérica, efectuando ligações com os grupos carbonilo, de acordo com o seguinte mecanismo reaccional:

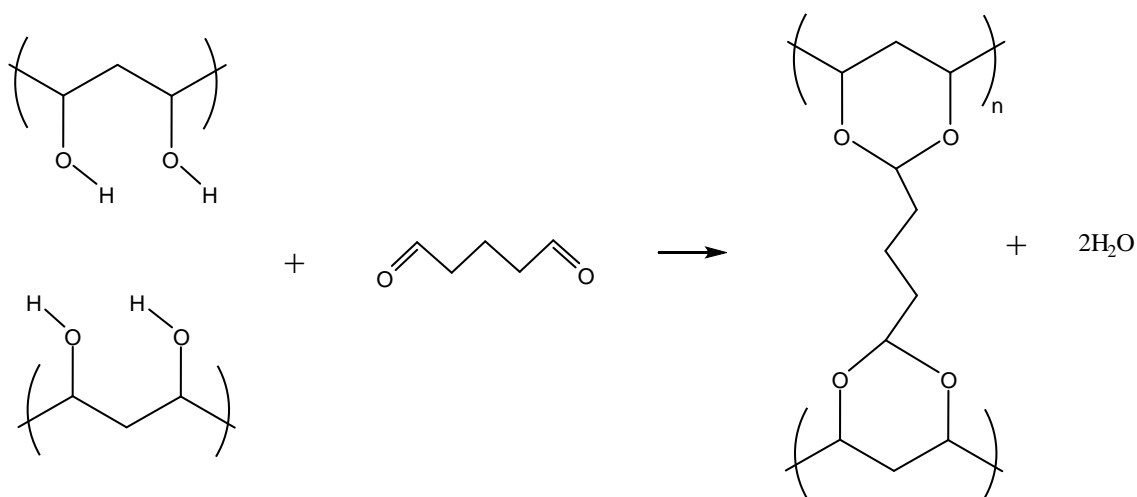


Figura 3.1 - Reticulação do PVA com glutaraldeído.

No entanto, a reticulação foi mal conseguida, uma vez que deve ocorrer em meio ácido e não foi adicionado ácido clorídrico à solução, antes da adição do glutaraldeído.

Além disso, é possível que a presença do glutaraldeído na estrutura polimérica possa também dificultar o acesso dos reagentes aos centros activos presentes na guanidina ancorada. Então, para efeitos comparativos, foram também sintetizadas membranas compósitas, sem a utilização do glutaraldeído. A vantagem teórica de suportar os catalisadores numa matriz de PVA, é que desta forma, a recuperação do catalisador pode ser efectuada de forma mais eficaz, diminuindo as perdas.

3.3.2. Caracterização dos catalisadores

3.3.2.1. Medição de espessuras

Tabela 3.2 - Valores médios de espessuras.

	PVA+TBD@G.KIT.nt	PVA+TBD@G.SBA.nt	PVA+TBD@C.SBA.tr
Espessuras (mm)	0,3665	0,28595	0,69985

Através destes dados, é possível verificar que a dispersão dos catalisadores dentro das matrizes poliméricas não ocorreu de igual maneira para as membranas em questão. O catalisador TBD@G.KIT.nt foi disperso na solução polimérica utilizando agitação magnética e ultra-sons, mas os outros dois catalisadores utilizados foram dispersos apenas com recurso a agitação.

Uma vez que as membranas continham as partículas de catalisador dentro da matriz polimérica, era relevante verificar a capacidade de inchamento do PVA nos reagentes existentes no meio reaccional, pois uma capacidade limitada de swelling pode afectar a difusão até aos centros activos do catalisador.

3.3.2.2. Ensaio de inchamento

As medições obtidas demonstram que a capacidade de inchamento da matriz de PVA nos reagentes em questão é bastante reduzida. A membrana “PVA+TBD@G.KIT.nt” foi sujeita a reticulação com glutaraldeído, sem adição de ácido. Apesar disso, aparentemente alguma reticulação foi alcançada, uma vez que os valores de inchamento apresentados para o óleo e para o glicerol são bastante inferiores aos obtidos para as outras membranas.

Tabela 3.3 - Percentagens médias de inchamento.

	Metanol	Óleo alimentar	Glicerol
PVA + TBD@G.SBA.nt	8,81	12,78	22,11
PVA + TBD@G.KIT.nt	7,94	5,80	5,61
PVA + TBD@C.SBA.tr	2,97	12,68	17,46

Por seu lado, a membrana “PVA+TBD@C.SBA.tr” foi sintetizada utilizando um catalisador com superfície hidrofóbica. Comparando os seus valores de inchamento com os valores da membrana “PVA+TBD@G.SBA.nt”, verifica-se que os valores são inferiores. Essa diferença é mais evidente nos inchamentos com metanol e glicerol. Uma vez que nenhuma destas membranas sofreu reticulação, e foram sintetizadas de acordo com o mesmo procedimento, a diferença de valores poderá dever-se à natureza do catalisador utilizado. Com efeito, o catalisador TBD@C.SBA.tr foi sujeita a trimetilsililação com BSA, o que poderá ter afectado a absorção das moléculas de óleo e glicerol no interior da matriz polimérica. A influência da natureza dos catalisadores na hidrofília da membrana pode também ser verificada, através da medição de ângulos de contacto.

3.3.2.3. Ângulos de contacto

Tabela 3.4 - Valores médios para ângulos de contacto.

	PVA+TBD@G.KIT.nt	PVA+TBD@G.SBA.nt	PVA+TBD@C.SBA.tr
Valores de ângulos (°)	54,29	60,65	67,08

Para as membranas não reticuladas, verifica-se que a membrana contendo catalisador hidrofóbico apresenta um ângulo de contacto maior. Isto significa que, apesar dos catalisadores se encontrarem dentro das matrizes poliméricas, as suas propriedades afectam as propriedades hidrofílicas das membranas. Para a membrana com glutaraldeído (PVA+TBD@G.KIT.nt), esperava-se um valor de ângulo superior. Com efeito, uma molécula de glutaraldeído reage com quatro grupos OH presentes no PVA, diminuindo assim a hidrofília da membrana. E os dados obtidos através dos ensaios de inchamento indicam que ocorreu alguma reticulação. No entanto, verifica-se que a membrana reticulada apresenta maior hidrofília.

3.3.3. Testes catalíticos

As amostras reaccionais foram analisadas por GC, nas condições descritas na secção 2.2.3 do capítulo anterior.

Como descrito anteriormente, a utilização de metanol em excesso permite maximizar a produção dos ésteres metílicos. Assumindo que todo o óleo utilizado é convertido, seria de esperar uma concentração máxima de ésteres metílicos de 0,1254M. No entanto, os dados

obtidos através da análise cromatográfica, indicam que a conversão obtida ficou muito aquém do valor máximo esperado. Este resultado indica, tal como foi discutido no capítulo 2, a ocorrência de desactivação do catalisador no decorrer dos ensaios catalíticos. Tal desactivação é, provavelmente devida ao envenenamento dos centros de guanidina por FFAs formados por hidrólise dos triglicéridos, por acção de água remanescente na matriz de PVA:

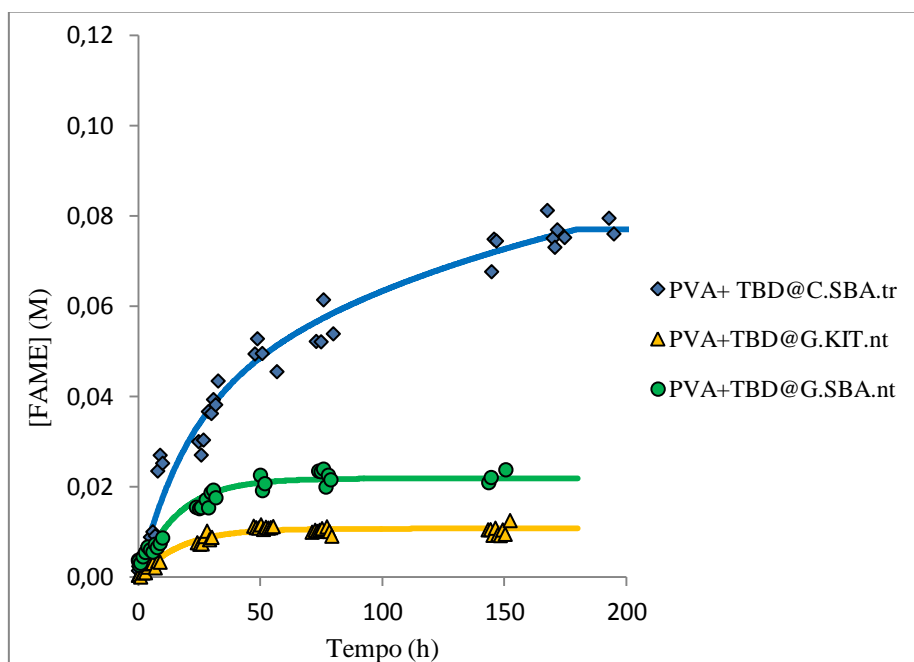


Figura 3.2 - Transesterificação de óleo de soja catalisada com membranas compostas. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0). A membrana PVA+TBD@G.KIT.nt foi reticulada com glutaraldeído.

Tabela 3.5 - Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo anteriormente descrito, aos pontos experimentais para os catalisadores compostos. Unidades em $\text{dm}^6 \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

	k'1	k'2	k'3	kd_a
PVA+TBD@C.SBA.tr	$5,50 \cdot 10^{-04}$	$9,0 \cdot 10^{-05}$	$1,7 \cdot 10^{-05}$	0
PVA+TBD@G.KIT.nt	$1,52 \cdot 10^{-04}$	$1,90 \cdot 10^{-04}$	$1,70 \cdot 10^{-02}$	0,062
PVA+TBD@G.SBA.nt	$3,52 \cdot 10^{-04}$	$1,90 \cdot 10^{-04}$	$1,70 \cdot 10^{-02}$	0,062

O facto de a membrana contendo glutaraldeído, apresentar um valor de conversão máxima em FAME inferior ao obtido com as outras membranas, sugere também que a desactivação resulta da maior presença de água na matriz de polímero, uma vez que os ângulos de contacto indicam uma maior hidrofilia para esta membrana (Tabela 3.4).

3.4. Conclusões

Os catalisadores mesoporosos básicos suportados em matriz de PVA foram utilizados na catálise da transesterificação do óleo de soja, sendo a sua recuperação mais fácil após o ensaio catalítico, comparativamente aos catalisadores livres.

As caracterizações realizadas indiciam que a dispersão dos catalisadores não ocorreu da mesma maneira para as membranas utilizadas. Além disso, as membranas apresentam valores reduzidos de inchamento em óleo, metanol e glicerol, o que pode representar dificuldades difusionais no acesso dos reagentes aos centros activos.

Por seu lado, os valores obtidos para os ângulos de contacto indicam que a membrana onde se utilizou catalisador com superfície hidrofóbica, apresenta maior valor de ângulo de contacto. Isto levanta a hipótese de que, apesar dos catalisadores estarem no interior da matriz polimérica, as suas propriedades afectam as propriedades da membrana. Sendo o catalisador hidrofóbico, a membrana ficou com maior hidrofobia.

Isto pode explicar o facto de ter sido esta membrana a alcançar um valor maior de concentração em FAME. Com efeito, todas as membranas utilizadas alcançaram valores de concentração máxima muito inferiores às concentrações alcançadas com os catalisadores livres. Mas, sendo a membrana mais hidrofóbica, por influência do catalisador nela contido, a presença de ácidos livres formados por hidrólise dos triglicéridos, por acção de água remanescente na matriz de PVA, poderá ter sido menor, conduzindo a um menor envenenamento dos centros activos da guanidina.

4. Membranas catalíticas poliméricas homogéneas

4.1. Introdução

Tal como as sílicas mesoporosas, o PVA apresenta grupos OH disponíveis para estabelecer ligações. Assim, tentou-se a ancoragem da TBD em membranas de PVA, quer por ancoragem directa, quer através de ancoragem química e ancoragem por radiação-gama. Em alternativa à ancoragem da TBD nas cadeias de PVA, tentou-se a síntese directa duma poliguanidina, em que os centros activos básicos estão, à partida, presentes nas cadeias poliméricas.

A incorporação de grupos funcionais numa matriz polimérica permite criar um catalisador específico para a reacção que se pretende catalisar. Dessa forma, o próprio suporte catalítico actua como catalisador, e torna-se possível atingir maiores actividades e selectividades.

Neste sentido, a poli (N-vinilguanidina) (PVG) apresenta-se como uma boa alternativa catalítica para as reacções de transesterificação de óleos vegetais [42].

4.2. Materiais e métodos

Para sintetizar as membranas poliméricas homogéneas, foram utilizados os seguintes reagentes:

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese das membranas poliméricas homogéneas.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
PVA (99+% hidrolisado)	$(C_2H_4O)_x$	89 000 – 98 000	Aldrich CAS: 9002-89-5
3-Cloropropiltrimetoxisilano	$C_6H_{15}ClO_3Si$	198,72	Aldrich CAS: 2530-87-2
Dimetilsulfóxido	C_2H_6OS	78,13	Riedel-de Haen CAS: 67-68-5
Epicloridrina	C_3H_5ClO	92,52	BDH CAS: 106-89-8
Trietilamina	$N(CH_2CH_3)_3$	101,1	Merck CAS: 121-44-8
Dimetilformamida	$(CH_3)_2NC(O)H$	73,09	Merck CAS: 68-12-2
2-Propanol	C_3H_8O	60,1	Sigma-Aldrich CAS: 67-63-0
N-vinilformamida, 98%	C_3H_5NO	71,08	Aldrich CAS: 13162-05-5
2,2-Azobis(2-metil-propionitrilo), >=98%	$C_8H_{12}N_4$	164,21	Fluka CAS: 78-67-1
Ácido clorídrico min. 37%	HCl	36,46	Riedel de Haën 7647-01-0
Solução aquosa de cianamida 50%	$NCNH_2$	42,04	Aldrich CAS: 420-04-2
Hidróxido de sódio pellets puro	NaOH	40	EKA CAS: 1310-73-2
Ácido succínico	$C_4H_6O_2$	118,09	V.P. CAS: 110-15-6

4.2.1. Membrana simples de PVA+TBD

Neste método dissolveu-se 1 g de PVA em 12,5 mL de água destilada previamente sujeita a ultra-sons para desarejar (concentração de 8%). Após a dissolução, adicionou-se 0,66 g de TBD à solução e deixou-se homogeneizar. Em seguida, espalhou-se a solução em placa de teflon e secou-se a 60 °C, com corrente de árgon, de forma a arrastar as moléculas de água e a isolar a TBD do dióxido de carbono atmosférico. A amostra de catalisador passa a ser designada por TBD/PVA

4.2.2. Membrana de PVA com ancoragem química de TBD com ECH

Em alternativa à ancoragem simples da TBD, tentou-se a fixação recorrendo a um agente de ligação entre as moléculas de PVA e as moléculas de TBD.

Experimentou-se a utilização de epicloridrina (ECH) como agente de ligação entre o PVA e a TBD. Para efectuar a sua ancoragem, dissolveu-se 1 g de PVA previamente seco em 20 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) desidratado. Em seguida, adicionou-se 0,5 ml de ECH e refluxou-se a solução a 100 °C com agitação, durante 24 h. Após esse tempo, adicionou-se 0,445 g de TBD e levou-se mais 24 h a refluxo. Espalhou-se a solução em placa de teflon e secou-se em atmosfera de árgon. A amostra de catalisador passa a ser designada por TBD/ECH/PVA.

4.2.3. Membrana de PVA com TBD ancorada por irradiação

Tentou-se a ancoragem da TBD ao PVA por acção de irradiação gama. A membrana de PVA foi obtida de acordo com o procedimento anteriormente descrito para uma membrana simples. Em seguida, sujeitou-se a membrana com TBD a radiação gama, de forma a promover ligações entre a TBD e os grupos OH presentes no PVA. A irradiação ocorreu na Unidade de Tecnologias de Radiação (UTR), uma instalação semi-industrial de irradiação contínua, localizada no Campus de Sacavém do Instituto Tecnológico e Nuclear, com recurso a uma fonte radioactiva de Cobalto-60. A membrana foi sujeita a um débito de dose radiação gama de 0,55 kGy/h, recebendo uma dose total de 2,2 kGy. A amostra de catalisador passa a ser designada por TBD/PVA- γ .

4.2.4. Membrana de Polivinilguanidina

4.2.4.1. Síntese de polivinilformamida

A PVG foi sintetizada com base no trabalho de Bromberg [42]. Iniciou-se a síntese da PVG desarejando, com ultra-sons e corrente de azoto, uma mistura de 12 mL de 2-propanol e 2,80 mL do monómero NVF. A essa solução adicionou-se 1 mg do iniciador polimérico (AIBN) e refluxou-se durante 3 dias. Após esse tempo, removeu-se o solvente por decantação e destilação em vácuo a 80 °C durante 4 h e lavou-se a polivinilformamida (PNVF), através de sucessivas dissoluções em água e precipitações com acetona. Por fim, secou-se o polímero em vácuo a 50 °C durante 12 h.

4.2.4.2. Síntese de polivinilamina

Para efectuar a hidrólise, dissolveu-se o polímero em água desionizada, na concentração de 10% (w/w) e adicionou-se uma solução de NaOH 2 M, num excesso molar de 1,3 relativamente ao monómero NVF. Manteve-se a solução a 75 °C durante 72 horas e lavou-se a PVAm resultante através de sucessivas dissoluções em água e precipitações com acetona, à temperatura ambiente.

4.2.4.3. Reticulação da polivinilamina

Dissolveu-se 1 g de PVAm em 20 mL de água e neutralizou-se o pH, por adição de ácido clorídrico concentrado. Adicionou-se 0,137 g de ácido succínico (quantidade necessária para reticular 10% dos grupos amina do polímero). Colocou-se a solução numa placa de teflon e levou-se à estufa a 50 °C, com corrente de árgon para remover o excesso de água. Após esse tempo, elevou-se a temperatura a 120 °C, sob vácuo, durante 48 h, para promover a reticulação.

Obtiveram-se 0,747 g de PVAm reticulada, confirmando-se a reticulação pela verificação da insolubilidade em metanol.

4.2.4.4. Síntese da polivinilguanidina

Num balão de duas tubuladuras equipado com condensador de refluxo suspendeu-se a PVAm reticulada em 12,69 mL de água e adicionou-se 1,494 mL de ácido clorídrico a 37%. A suspensão resultante adicionou-se 24,65 mL de água e 1,85 mL de solução aquosa a 50% de

cianamida. A guanidinilação decorreu durante 3 dias a 90 °C em atmosfera inerte, após os quais se recuperou por filtração a polivinilguanidina (PVG) formada, tratou-se com NaOH a 0,01 M para remover o HCl em excesso, lavou-se com água destilada até lavagens neutras e secou-se a 100 °C, sob vácuo, durante a noite.

4.2.5. Caracterização dos catalisadores

O polímero PVG obtido foi caracterizado por FTIR, utilizando um espectómetro de FTIR, modelo Spectrum 1000 da Perkin-Elmer. Além disso, foram também efectuadas caracterizações por análise elementar de PVG fresca e após ensaio catalítico, bem como ensaios de inchamento em óleo de soja e metanol de amostras de PVG fresca e usada.

4.2.6. Ensaio catalítico

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em reactor Batch, em condições idênticas às descritas na secção 3.2.3.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Preparação de catalisadores

Tentou-se a ancoragem da guanidina TBD, em membranas homogéneas de PVA através de ancoragem directa, ancoragem química e ancoragem por irradiação. Para obter estas membranas, dissolveu-se PVA em água previamente desarejada por ultra-sons, sendo posteriormente sujeitas aos tratamentos necessários para ancorar a guanidina.

Na ancoragem química utilizou-se epícloridrina como agente de ligação, e o estudo dos dados catalíticos permite concluir que a ancoragem da TBD efectuou-se com sucesso, mas a conversão alcançada indica que terá ocorrido desactivação da TBD, devido à formação de ácido clorídrico durante a ancoragem:

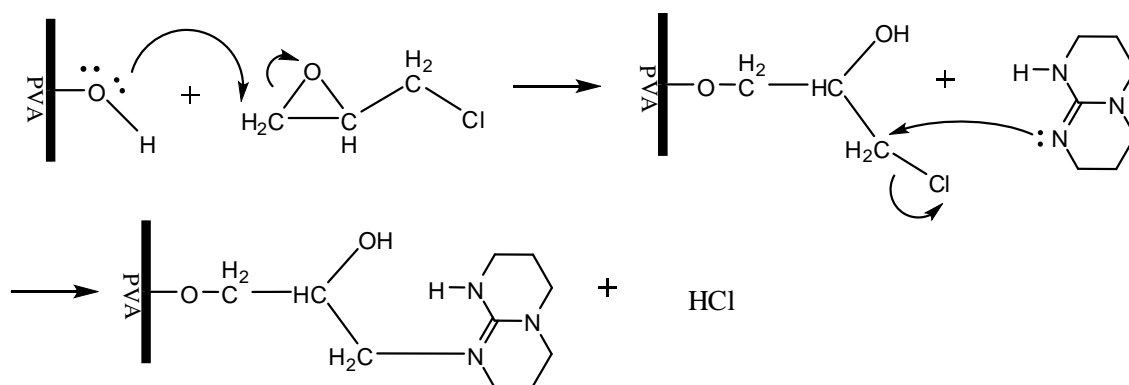


Figura 4.1 - Ancoragem química da TBD utilizando epicloridrina.

Tentou-se também fixar a TBD ao PVA por ação de irradiação gama. A membrana de PVA foi obtida de acordo com o procedimento anteriormente descrito. A irradiação ocorreu na Unidade de Tecnologias de Radiação (UTR), uma instalação semi-industrial de irradiação contínua, localizada no Campus de Sacavém do Instituto Tecnológico e Nuclear, com recurso a uma fonte radioactiva de Cobalto-60. A membrana foi sujeita a um débito de dose de 0,55 KGy/h, recebendo uma dose total de 2,2 kGy.

Quanto à síntese da PVG, é necessária a execução de várias etapas sucessivas, de acordo com a Figura 4.2:

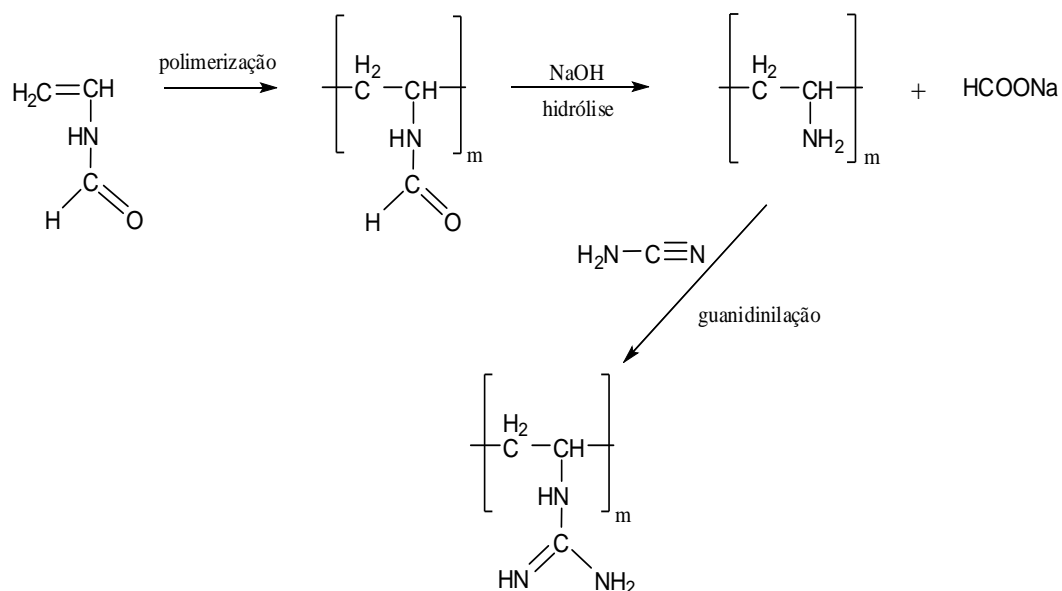


Figura 4.2 - Síntese da poli (N-vinilguanidina).

É necessário começar pela polimerização do monómero N-Vinilformamida utilizando 2,2-Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador polimérico. De forma a evitar a destruição

dos radicais livres formados, é necessário efectuar a reacção de polimerização em atmosfera inerte. De forma a garantir um maior rendimento mássico da polimerização e a maximizar o peso molecular do polímero, a etapa da polimerização foi conduzida durante uma semana. A etapa de hidrólise básica tem como objectivo transformar os grupos amida presentes na matriz polimérica, em grupos amina.

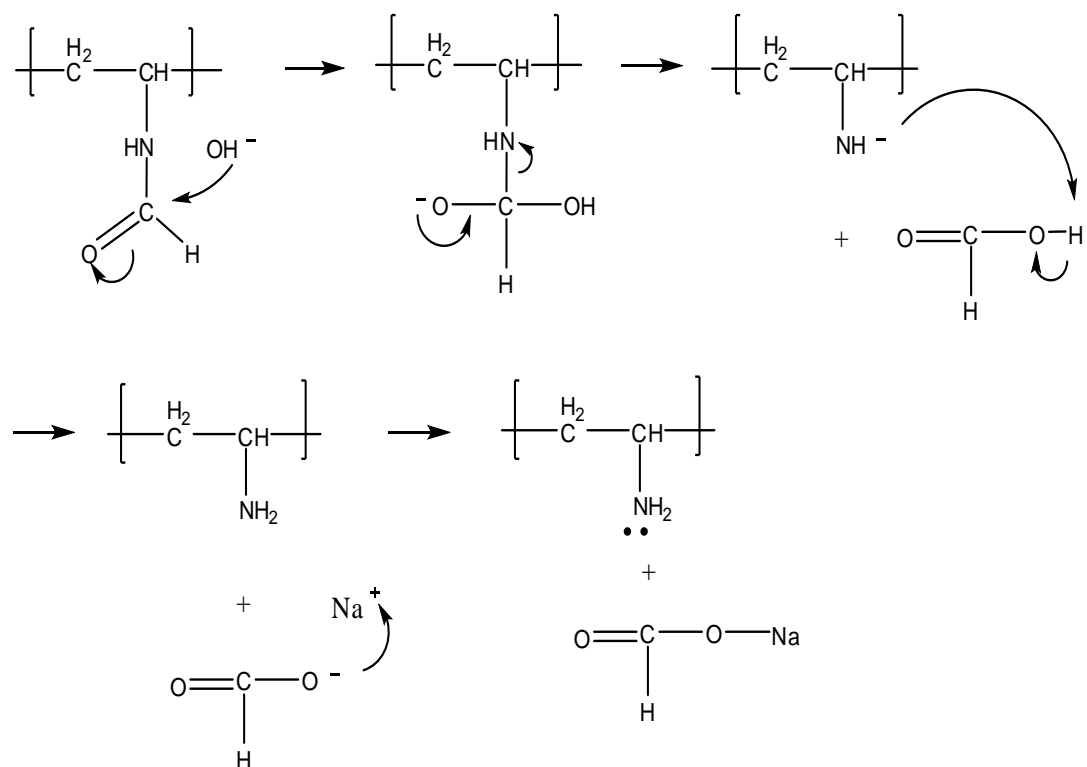


Figura 4.3 - Mecanismo reaccional da etapa de hidrólise.

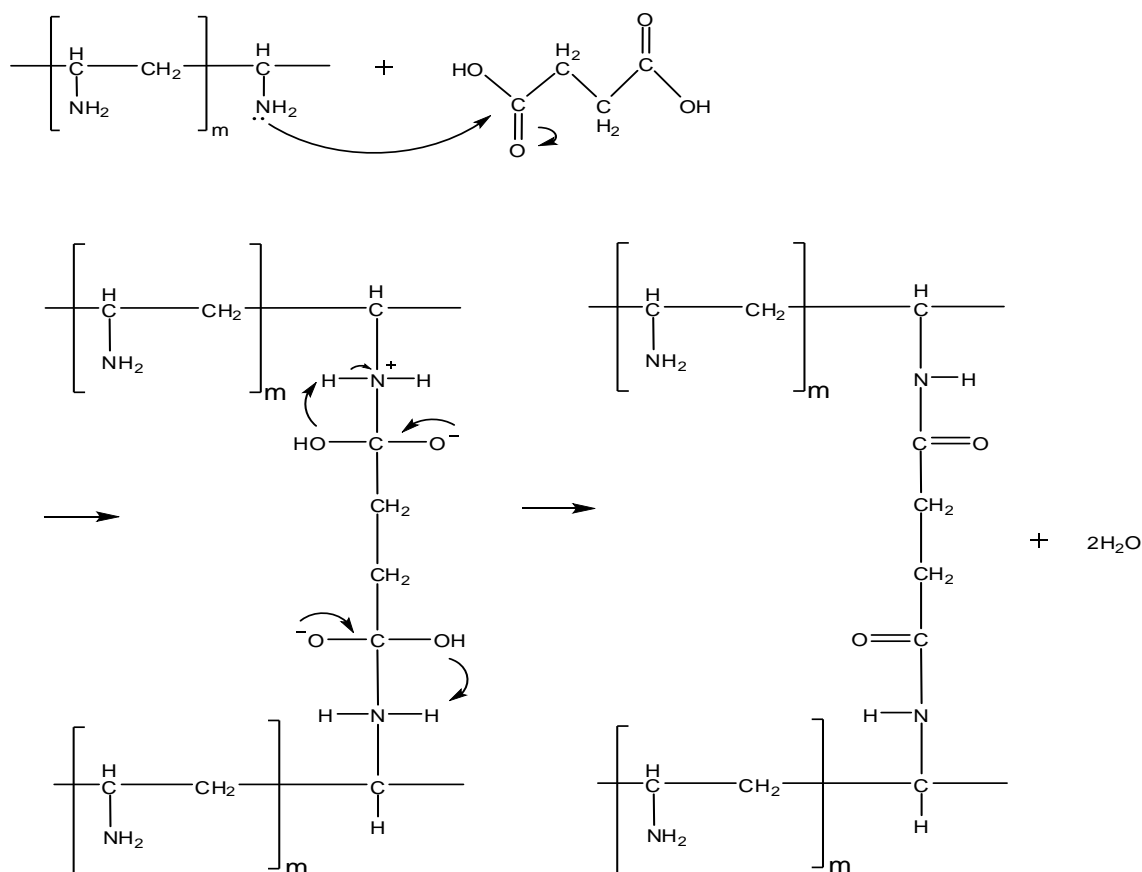


Figura 4.4 - Mecanismo de reticulação da PVAm com ácido succínico.

4.3.2. Caracterização dos catalisadores

4.3.2.1. FTIR

Foram caracterizados por FTIR, uma amostra de PVG fresca e uma amostra de PVG após efectuar um teste catalítico, de forma a verificar a presença dos grupos amina, bem como verificar a existência de triglicéridos ou ácidos carboxílicos na matriz polimérica. Os espectros foram obtidos com 40 varrimentos, na gama entre 4000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

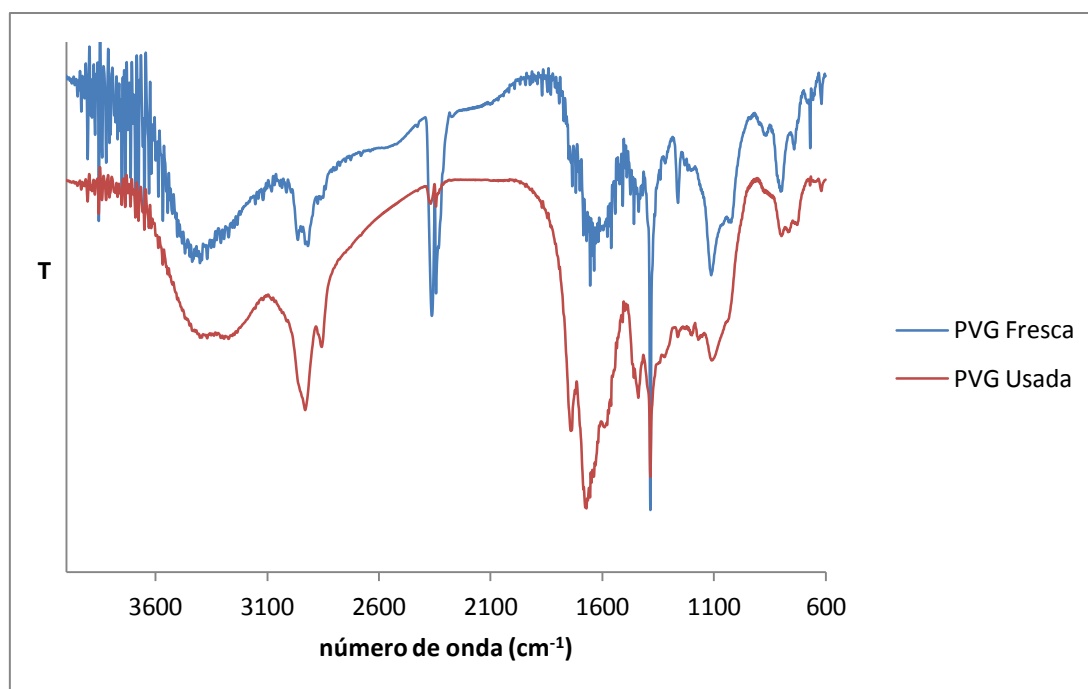


Figura 4.5 - Espectros de FTIR da PVG.

Através dos espectros obtidos, é possível confirmar a presença do grupo guanidina na estrutura polimérica.

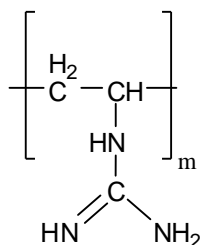


Figura 4.6 - Grupo guanidina na matriz polimérica.

Verifica-se a presença deste grupo funcional nas amostras, assinalada pela absorção nas bandas dos 3400 cm^{-1} e 3272 cm^{-1} , correspondente às ligações N-H [43]. A presença do grupo imina (ligação C=N) na amostra de PVG fresca é caracterizada pela banda de absorção 2917 cm^{-1} .

Após a reacção, observam-se algumas alterações significativas no espectro da PVG. Verifica-se a existência de dois picos de intensidade média em 2856 cm^{-1} e 2929 cm^{-1} , característicos de vibrações das ligações C-H. Além disso, verifica-se uma grande absorção nas bandas 1670 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , correspondentes à ligação C=O dos ácidos carboxílicos. Estes

dados levam a concluir que a PVG, após a reacção, possui uma grande quantidade de ésteres e ácidos carboxílicos na estrutura, o que pode levar à desactivação da guanidina.

4.3.2.2. Análise Elementar

A análise elementar da amostra de PVG antes e depois do ensaio catalítico, revela o aumento do carbono e a correspondente diminuição do azoto após o uso do catalisador na reacção de transesterificação (Tabela 4.2). Este resultado sugere a presença de moléculas orgânicas incorporadas na matriz do polímero, após o teste catalítico e reforça a hipótese de ésteres ou ácidos carboxílicos livres terem ficado aprisionados na estrutura do polímero, sugerida pelos resultados do FTIR.

Tabela 4.2 – Análise elementar de C, N e H da amostra de PVG antes e depois do ensaio catalítico (percentagens mássicas).

	C	N	H
PVG fresca	51,63	22,52	8,99
PVG usada	61,55	14,02	8,59

4.3.2.3. Ensaio de inchamento

Os ensaios de inchamento permitiram verificar a difusão do metanol e do óleo dentro da matriz polimérica. Esta característica da membrana é bastante importante pois o meio reaccional continha um largo excesso de metanol, face ao óleo de soja mas um inchamento reduzido, significaria que o rácio metanol/óleo dentro da matriz polimérica seria diferente, afectando a cinética da reacção.

Tabela 4.3 - Percentagens de inchamento da PVG em metanol e óleo de soja.

	Metanol	Óleo de soja
PVG fresca	491,8	82,2
PVG usada	158,3	24,7

Os valores obtidos demonstram que a PVG fresca possui um elevado inchamento em metanol, o que permite obter um excesso deste solvente no interior da matriz polimérica, deslocando o equilíbrio da reacção para a formação dos ésteres.

4.3.3. Testes catalíticos

4.3.3.1. Membrana densa TBD/PVA

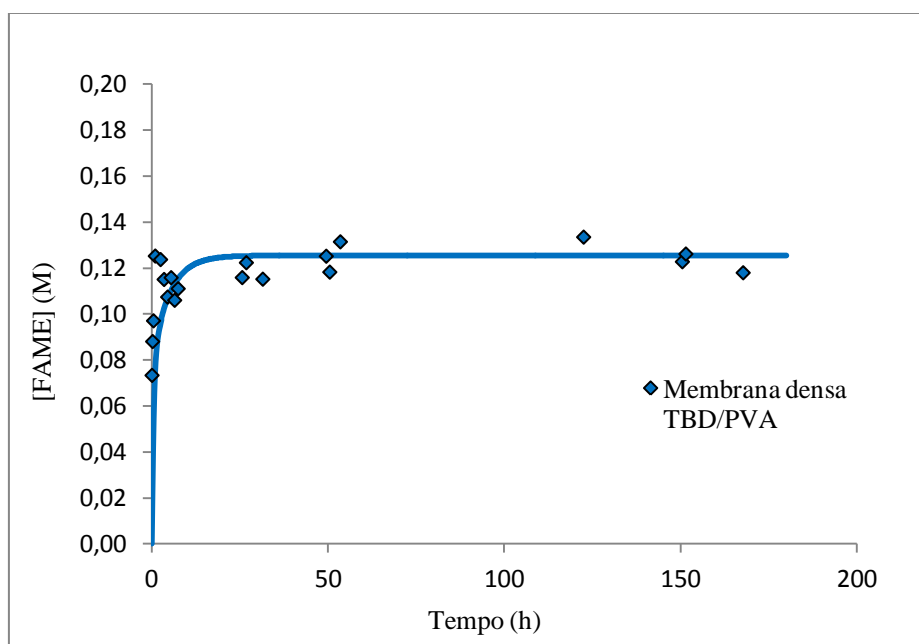


Figura 4.7 - Transesterificação do óleo de soja com TBD directamente ancorada em membrana densa de PVA. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).

A transesterificação do óleo de soja catalisada com membrana densa de PVA com TBD directamente ancorada apresenta uma elevada velocidade inicial de reacção, tendo sido atingida conversão total nas primeiras horas de reacção. No entanto, a re-utilização deste catalisador não apresentou conversão em FAME, o que indica que a TBD terá lixiviado para o meio reaccional pelo que, a conversão alcançada deveu-se à catálise em fase homogénea.

4.3.3.2. Membrana densa TBD/ECH/PVA

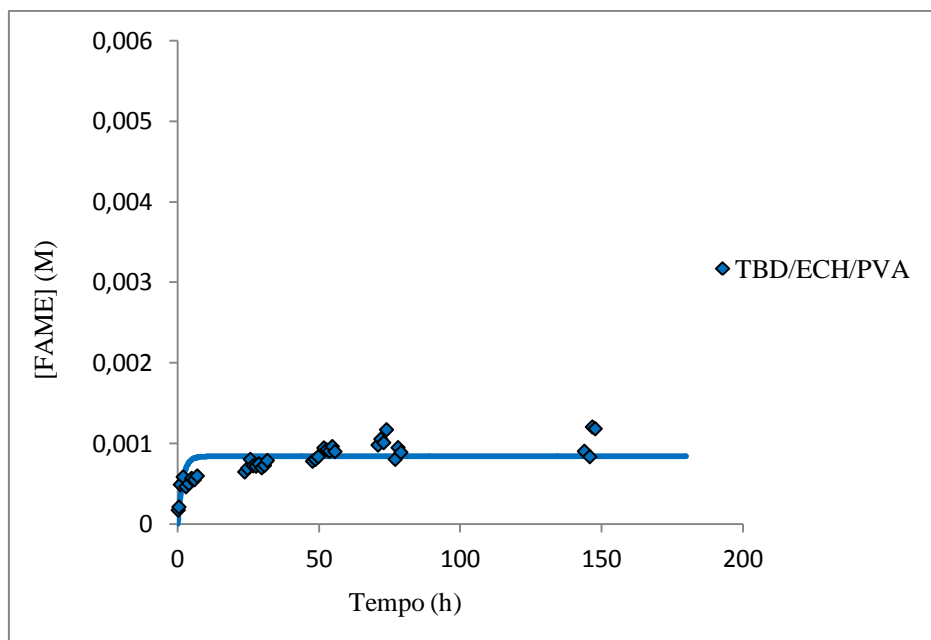


Figura 4.8 - Transesterificação do óleo de soja com TBD quimicamente ancorada em membrana densa de PVA. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).

Os dados da análise cromatográfica mostram que a conversão alcançada ficou muito aquém da conversão total. Além disso, não houve aparente lixiviação da TBD para o meio reaccional pois, se tal se verificasse, a transesterificação decorria em fase homogénea, originando dados diferentes dos obtidos. É possível que o ácido clorídrico libertado durante o processo de ancoragem (Figura 4.1) tenha desactivado a TBD, levando à conversão obtida.

4.3.3.3. Membrana densa TBD/PVA- γ .

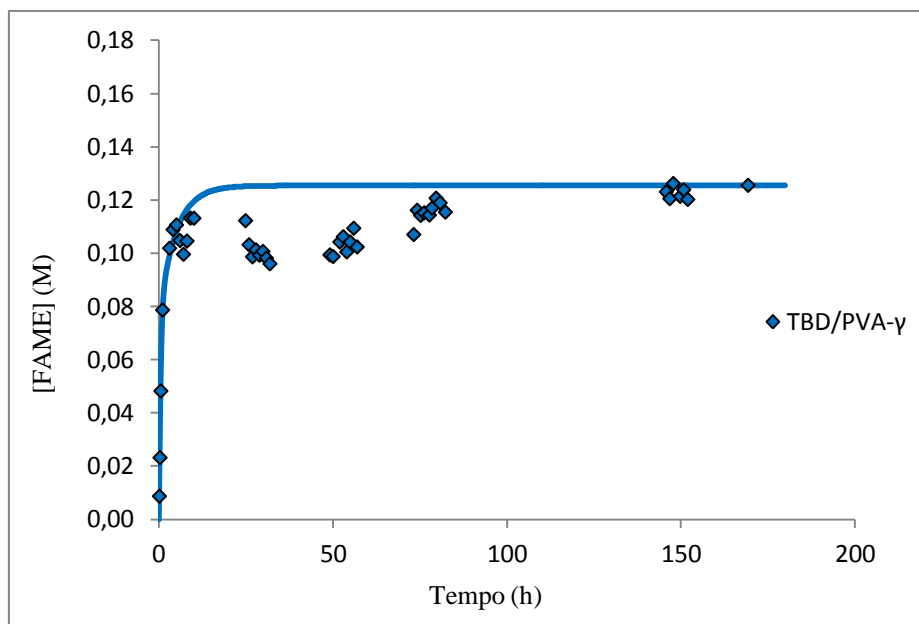


Figura 4.9 - Transesterificação do óleo de soja com TBD ancorada por radiação gama em membrana densa de PVA. Perfis de concentração dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco (R0).

Os dados da análise cromatográfica da reacção de transesterificação catalisada com o catalisador TBD/PVA- γ revelam uma elevada velocidade inicial de reacção, embora a conversão total de FAME seja alcançada apenas ao fim de 150 h de reacção. A re-utilização deste catalisador não originou conversão de ésteres, o que indica que a TBD terá lixiviado para o meio reaccional durante o 1º ensaio catalítico, sendo a conversão obtida, resultado de catálise em fase homogénea.

4.3.3.4. Membrana de PVG

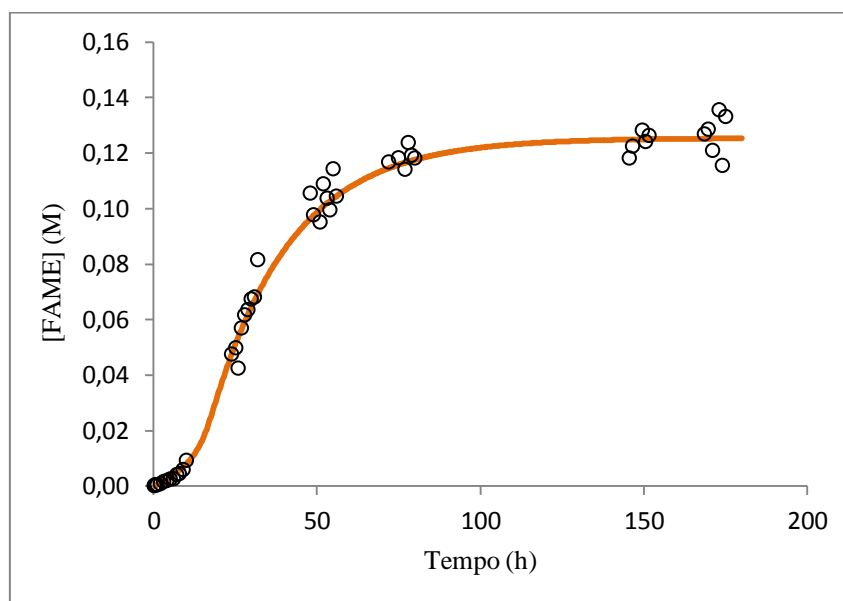


Figura 4.10 – Metanólise do óleo de soja catalisada por PVG. Perfil de concentrações dos ésteres metílicos (FAME) obtidos com o catalisador fresco.

O perfil de concentrações dos ésteres metílicos (FAME) obtido na metanólise do óleo de soja catalisada pela polivinilguanidina (PVG) apresenta, como aspecto distintivo, um pronunciado período de indução inicial. Este período de indução sugere um efeito auto-catalítico, o qual pode ser explicado pela progressiva melhoria das propriedades de transporte da membrana com o aumento da concentração do glicerol formado na reacção química [44]. De facto, as moléculas de glicerol podem actuar como espaçadores, afastando as cadeias de PVG umas das outras e permitindo a passagem das moléculas dos triglicéridos para o interior da matriz polimérica. Após este período de indução, a velocidade observada da reacção de transesterificação aumenta rapidamente, atingindo-se a conversão completa em FAME após 100 h de reacção.

4.3.4. Modelação cinética

4.3.4.1. Hipóteses básicas

Como descrito no Cap. 2, a reacção de transesterificação pode ser aproximada como uma série de três reacções. Para efectuar a modelação cinético-difusional da transesterificação catalisada pela PVG, foi necessário considerar as seguintes hipóteses, com base nos trabalhos de Souza *et al* [45,46]:

- Condições reaccionais isotérmicas e isobáricas.
- Estado pseudo-estacionário para a difusão e reacção na membrana.
- Difusão unidireccional.
- Macroestrutura da membrana homogénea e isotrópica.
- Validade da 1ª Lei de Fick para o transporte a membrana.
- Isotérmica de sorção linear, entre a fase líquida e a membrana.
- Ausência de limitações difusionais externas, para ambos os reagentes.
- Todos os triglicéridos presentes na mistura reaccional são agrupados numa única pseudo-espécie química designada por “óleo”.
- Considerando-se os valores elevados obtidos para o inchamento da membrana em metanol, assume-se que a difusividade deste reagente na matriz polimérica é suficientemente elevada para não ter qualquer efeito na velocidade aparente da reacção.
- A difusividade efectiva da pseudo-espécie “óleo”, é independente da concentração em óleo e varia com a concentração do glicerol produzido, de acordo com a expressão:

$$De = De_0 e^{\frac{\alpha C_{GLI}}{(C_{GLI} + \beta)}} \quad (4)$$

onde De_0 é a difusividade efectiva inicial dos triglicéridos e C_{GLI} representa a concentração de glicerol.

Tabela 4.4 - Coeficientes de sorção para metanol e óleo, calculados a partir dos dados de inchamento (Tabela 4.3).

Kmetanol	Kóleo
0,431	0,201

4.3.4.2. Lei cinética

Na matriz polimérica, o passo controlador é a formação de diglicéridos, por um mecanismo pseudo-homogéneo, irreversível, em condições de largo excesso de metanol. Esta hipótese é suportada pelo menor valor do coeficiente de sorção do óleo, em comparação com o coeficiente de sorção do metanol (Tabela 4.4). Nestas condições, assume-se uma cinética aparente de 1ª. ordem:

$$-r'_{oleo} = k' C_{oleo} C_{MeOH0} \quad (5)$$

onde C_{oleo} e C_{MeOH0} , são as concentrações de óleo e metanol na membrana, assumindo-se a concentração do metanol como constante.

4.3.4.3. Balanço à membrana

A equação de balanço molar da pseudo-espécie óleo sobre um elemento de espessura dz , pode ser escrita como:

$$\frac{d^2 C_{oleo}}{dz^2} + \frac{\rho_m}{De} r'_{oleo} = 0 \quad (6)$$

4.3.4.4. Balanços molares ao reactor

Para um reactor batch, as equações de balanço molar podem ser escritas como:

$$\frac{dC_{oleo}}{dt} = -\frac{W}{V} R'_{oleo\ obs} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = +3 \frac{W}{V} R'_{oleo\ obs} \quad (8)$$

onde

$$R'_{oleo\ obs} = \frac{\int_0^L r'_{oleo} dz}{L} = \eta r'_{oleo} \quad (9)$$

é a velocidade observada, L é a meia espessura da membrana e η o factor de efectividade.

4.3.4.5. Definição das condições fronteira

As concentrações de *óleo* e *MeOH* nas superfícies da membrana ($z = \pm L$), são obtidas de:

$$C_{oleo\ S} = K_{oleo} C_{oleo\ liq} \quad (10)$$

e

$$C_{MeOH\ S} = K_{MeOH} C_{MeOH\ liq} \quad (11)$$

onde $C_{oleo\ liq}$ e $C_{MeOH\ liq}$ são as concentrações de *óleo* e metanol na fase líquida homogénea.

Por outro lado, no centro da membrana ($z = 0$) a concentração de *óleo* atinge um valor mínimo:

$$\frac{dC_{oleo}}{dz} = 0 \quad (12)$$

A aplicação destas condições fronteira permite a integração da equação de balanço à membrana, o que conduz à expressão do perfil de concentrações na membrana:

$$\psi = \frac{\cosh(\phi \lambda)}{\cosh \phi} \quad (13)$$

e do factor de efectividade:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (14)$$

onde $\psi = C_{oleo}/C_{oleo\ S}$ é a concentração adimensional do *óleo* na membrana, $\lambda = z/L$ é a coordenada linear adimensional e

$$\phi = L \sqrt{\frac{k' C_{MeOH\ 0} \rho_m}{D_e}} \quad (15)$$

é o módulo de Thiele.

4.3.4.6. Cálculos do modelo

A linha representada na Figura 4.10 corresponde à concentração calculada pelo modelo, tendo sido ajustada aos pontos experimentais por modificação dos parâmetros k' , De_0 , α e β . As equações de balanço ao reactor foram integradas numericamente usando-se o método de Euler. A Figura 4.11 mostra os perfis de concentração do *óleo* na membrana, a diferentes

valores de conversão. Enquanto que no início da reacção ($X \sim 0$) o modelo prevê intensas limitações difusionais, à medida que a reacção progride a difusividade do *óleo* aumenta rapidamente, de tal modo que para $X \geq 0,3$ o modelo prevê regime cinético. A passagem dum regime difusional intenso para regime cinético explica o período de indução observado.

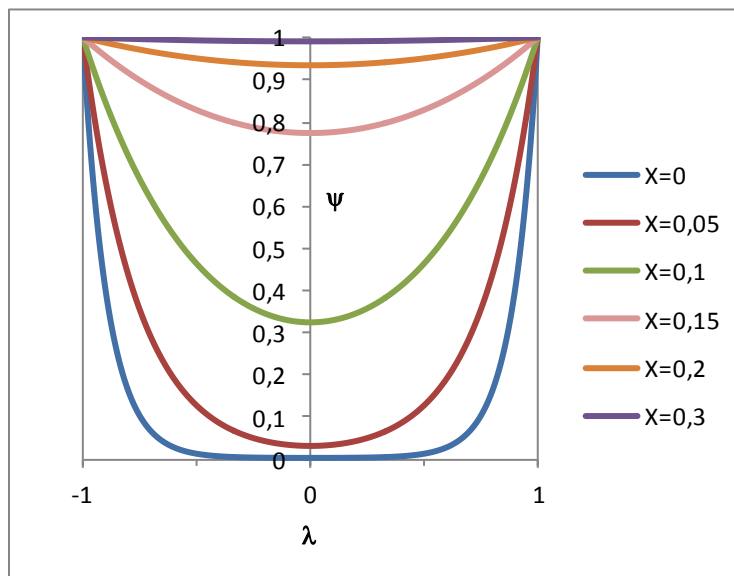


Figura 4.11 - Perfil de concentração do óleo na membrana, a diferentes valores de conversão. Conversão adimensional ψ , em função da coordenada adimensional λ .

4.4. Conclusões

Os ensaios catalíticos realizados com os catalisadores TBD/PVA e TBD/PVA- γ apresentam velocidades iniciais elevadas. No entanto, as suas re-utilizações não permitiram a obtenção de ésteres metílicos, o que leva a supor que a TBD terá lixiviado para o meio reaccional, em ambos os casos.

No ensaio catalítico realizado com o catalisador TBD/ECH/PVA, os dados catalíticos mostram que a conversão máxima alcançada fica muito aquém do valor máximo possível, o que leva a concluir que poderá ter ocorrido desactivação dos centros activos da TBD.

Em relação à síntese e utilização da PVG, as caracterizações por FTIR e análise elementar aparentam indicar a presença do grupo guanidina na matriz polimérica. Os dados da análise cromatográfica permitem observar um período inicial de indução sendo que, após esse período, a velocidade de reacção aumenta consideravelmente, até atingir a conversão total. As

caracterizações da PVG após o ensaio catalítico levam a supor que a matriz polimérica ficou ocupada com ésteres ou ácidos carboxílicos.

A modelação cinética da transesterificação do óleo de soja catalisada pela PVG, assume que a reacção é irreversível, com o passo controlador na formação dos diglicéridos. Assume também que o glicerol interage com a matriz polimérica aumentando a difusividade dos triglicéridos ao longo da membrana. Estas hipóteses são suportadas pelo ajuste da curva calculada, ao período de indução observado na curva cinética experimental. Ainda de acordo com o modelo, existem fortes limitações difusionais no início da reacção mas, para uma conversão igual ou superior a 30%, o reactor passa a operar em regime cinético.

5. Conclusões gerais

Os catalisadores mesoporosos obtidos apresentam estruturas bem definidas e sem colapso aparente sendo que, a sua utilização na catálise da transesterificação do óleo de soja, permite obter a conversão máxima em FAME na maior parte dos ensaios catalíticos efectuados.

As caracterizações sugerem a presença de água nas estruturas mesoporosas, que pode afectar a ancoragem dos agentes de ligação e da TBD. Também o tratamento da superfície com BSA aparenta prejudicar a ancoragem dos agentes de ligação pois, a BSA ataca os grupos OH presentes na superfície da sílica, podendo afectar também os grupos OH onde os agentes estão ancorados.

Todos os catalisadores utilizados aparentam sofrer de lixiviação da TBD e a maioria aparenta sofrer de perda de ordem estrutural, com a perda de actividade catalítica nas re-utilizações.

Por seu lado, a utilização desses catalisadores mesoporosos básicos suportados em matriz de PVA permite uma recuperação mais fácil após o ensaio catalítico, comparativamente aos catalisadores livres. No entanto, os dados catalíticos indicam conversões em FAME muito inferiores às conversões obtidas com os catalisadores livres. É possível que tal comportamento se deva à desactivação dos centros activos da TBD, por ácidos livres formados a partir de água presente na matriz de PVA. O facto da membrana que obteve maior conversão em FAME conter um catalisador hidrofóbico, parece suportar esta ideia.

Em relação às membranas densas de PVA, em que se tentou a ancoragem da TBD, observou-se a impossibilidade de efectuar re-utilizações, quer devido à lixiviação da TBD, quer devido à desactivação dos seus centros activos.

Já na síntese e utilização da PVG, a ancoragem de grupos guanidina na matriz polimérica aparenta ter sido bem-sucedida. Os dados da análise cromatográfica permitem observar um período inicial de indução sendo que, após esse período, a velocidade de reacção aumenta consideravelmente, até atingir a conversão total.

A modelação cinética da transesterificação do óleo de soja catalisada pela PVG, assume que a reacção é irreversível, com o passo controlador na formação dos diglicéridos. Assume também que o glicerol interage com a matriz polimérica aumentando a difusividade dos triglicéridos ao longo da membrana. Estas hipóteses são suportadas pelo ajuste da curva calculada, ao período de indução observado na curva cinética experimental. Ainda de acordo com o modelo, existem fortes limitações difusionais no início da reacção mas, para uma conversão igual ou superior a 30%, o reactor passa a operar em regime cinético.

6. Referências bibliográficas

1. Agency, I.E., *World Energy Outlook 2009*, 2009.
2. Agency, I.E., *Key World Energy Statistics* 2010.
3. Nigam, P.S.; Singh, A., *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Prog. Energy Combust. Sci, 2010. **37**: p. 52-68.
4. Bourne, J. K. (2007); Sonhos Verdes in *National Geographic Portugal*, National Geographic Society.
5. Pfromm, P.H.; Amanor-Boandou., Nelson, R.; *Sustainability of algae derived biodiesel: A mass balance approach*. Bioresour. Technol.2011. **102**(2): p. 1185-1193.
6. Demirbas, A.; Demirbas, M.F.; *Importance of algae oil as a source of biodiesel*. Energy Convers. Manage., 2011. **52**(1): p. 163-170.
7. Vasudevan, P.T.; Briggs M., *Biodiesel production—current state of the art and challenges*. J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2008: p. 421-430.
8. Gallagher, B.J., *The economics of producing biodiesel from algae*. Renewable Energy, January 2011. **36**(1): p. 158-162.
9. National Geographic Society. Acedido em 30 de Abril de 2012 em: <http://environment.nationalgeographic.com/environment/global-warming/biofuel-profile/>.
10. Acedido a 02 de Maio de 2012 em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/motor-diesel.htm>.
11. *Renewables 2011 - Global Status Report*, 2011.
12. Helwani, Z.; Othman M.R.; Aziz, A.; Kim, J.; Fernando, W.J.N.; *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review*. Appl. Catal., A: General, 2009. **363**(1-2): p. 1-10.
13. Felizardo, P.M.G. (2003), *Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*. Relatório de Estágio para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico.
14. Damião, C.S.M.d.S. (2008), *Catalisadores heterogêneos básicos para produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior Técnico.
15. Santos, A.F.X.G. (2007), *Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel*, 2007. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior Técnico.
16. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. , *Transesterification of Vegetable Oils: a review*. J. Braz. Chem. Soc., 1998. **9**(1): p. 199-210.

17. Figueiredo J.L.; Ribeiro, F.R. (2007), *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian.
18. Zhang, Y.; Dubé, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M.; *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*. Bioresour. Technol., 2003. **90**: p. 229-240.
19. Srivastava A., Prasad, R., *Triglycerides-based diesel fuels*. Renewable and Sustainable Energy Rev., 2000. **4**: p. 111-133.
20. Hara, M.; *Environmentally Benign Production of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts*. ChemSusChem, 2009. **2**: p. 129-135.
21. F., J.; P.Y., J., B.; *Rational Design of Solid Catalysts for the Selective Use of Glycerol as a Natural Organic Building Block*. ChemSusChem, 2008. **1**: p. 586-613.
22. Bromberg, L.; Fasoli, E.; Alvarez, M.; Hatton, T.A.; Barletta, G.L.; *Biguanide-, imine-, and guanidine-based networks as catalysts for transesterification of vegetable oil*. React. Funct. Polym., 2010. **70**: p. 433-441.
23. Antunes W., V.C., Henriques C., *Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids*. Catal. Today, 2008. **133**: p. 548-554.
24. Kim, M.; Salley, S.O.; Ng, K.Y.S.; *Transesterification of Glycerides Using a Heterogeneous Resin Catalyst Combined with a Homogeneous Catalyst*. Energy&Fuels, 2008. **22**: p. 3594-3599.
25. Xi, Y.; Davis, J.R., *Influence of water on the activity and stability of activated MgAl hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol*. J. Catal., 2008. **254**: p. 190-197.
26. Mbaraka, I.K.; Shanks, B.H.; *Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts* J. Am. Oil Chem. Soc., 2006. **83**(2): p. 79-91.
27. Lima, J.D.F., *Obtenção de sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com poros grandes*. Universidade Federal do Ceará.
28. Ying Wan, D.Z., *On the controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates*. Chemical Reviews, 2006. **107**.
29. Schumacher, K.; Ravikovitch, P.I.; Du Chesne, A.; Neimark, A.V.; Unger, K.K.; *Characterization of MCM-48 Materials*. JACS, 2000. **16**(10): p. 4648-4654.
30. Kim, T-W.; Kleits, F.; Paul, B.; Ryoo, R.; *MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System*. JACS, 2005. **127**(20): p. 7601-7610.
31. Srivastava, R., *An efficient, eco-friendly process for aldol and Michael reactions of trimethylsilyl enolate over organic base-functionalized SBA-15 catalysts*. J. Mol. Catal. A: Chem., 2007. **264**(1-2): p. 146-152.

32. Jia, Xingtao; He, W.; Zhang, X.; *N₂ adsorption curve of mesoporous SiO₂ : A neglected characterization technique*. 2007. **61**(22): p. 4377-4380.
33. Proença, M.S.F. (2011), *Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas*. Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
34. Menczel, J.D.; Prime, R.B. (2009); *Thermal Analysis of Polymers – Fundamentals and Applications*: John Wiley & Sons, Inc.
35. FCT-UNL. Acedido a 29 de Março de 2012 em: <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/analise-elementar>.
36. Meloni, D.; Monaci, R.; Zedde, Z.; Cutruffello, M.G.; Fiorilli, S.; Ferino, I.; *Transesterification of soybean oil on guanidine base-functionalized SBA-15 catalysts*. Appl. Catal., B, 2011. **102**(3-4): p. 505-514.
37. Zhao, D.; *Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15*. Chem. Mater, 2000. **12**: p. 275-279.
38. E., F.E.D., *Comprehensive Membrane*. Vol. 3. 2010.
39. S. Mansur, H.M.S., Carolina; N. Souza, Adriana; A.P. Mansur, Alexandra, *FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hidrogel with different hydrolisis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde*. Mater. Sci. Eng, 2008: p. 539-548.
40. Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z.; *Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes*. Prog. Polym. Sci., 2009: p. 969-981.
41. Hassan, C. M.; A.Peppas, N. A.; *Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinkin or by Freezing/Thawing Methods*. Adv. Polym. Sci., 2000. **153**.
42. Bromberg, L.; Hatton, T.A., *Poly(N-vinylguanidine): Characterization, and catalytic and bactericidal properties*. Polymer, 2007. **48**(26): p. 7490-7498.
43. Vollhardt, K. (2004), *Química Orgânica - Estrutura e função*.
44. Guerreiro, L.; Pereira, P.M.; Fonseca, I.M.; Martin-Aranda, R. M. ; Ramos, A.M.; Dias, J. M. L.; Oliveira, R.; Vital, J.; *PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis*. Catal. Today, 2010. **156**: p. 191-197.
45. Sousa, M.; Cruz, P.; Mendes, A.; *A study on the performance of a dense polymeric catalytic membrane reactor* .Catal Today (2001) 281
46. Sousa, M.; Cruz, P.; Mendes, A.; *Modeling a catalytic polymeric non-porousmembrane reactor*. J. Membr. Sci. (2001) 241

7. Anexos

Nesta secção apresentam-se as curvas de distribuição de tamanho de poros, para os catalisadores mesoporosos livres utilizados.

Série A

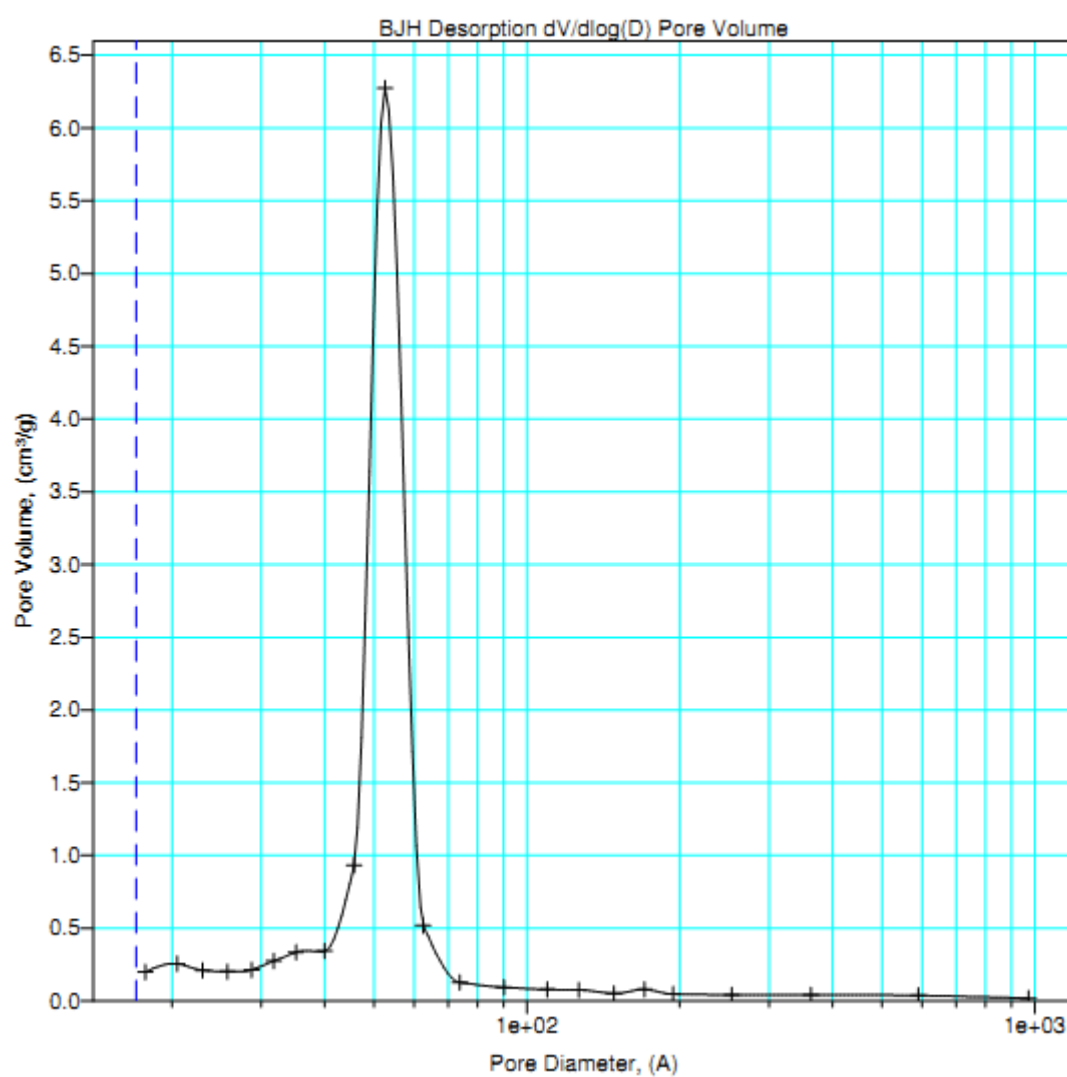


Figura. 7.1 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.SBA.nt.

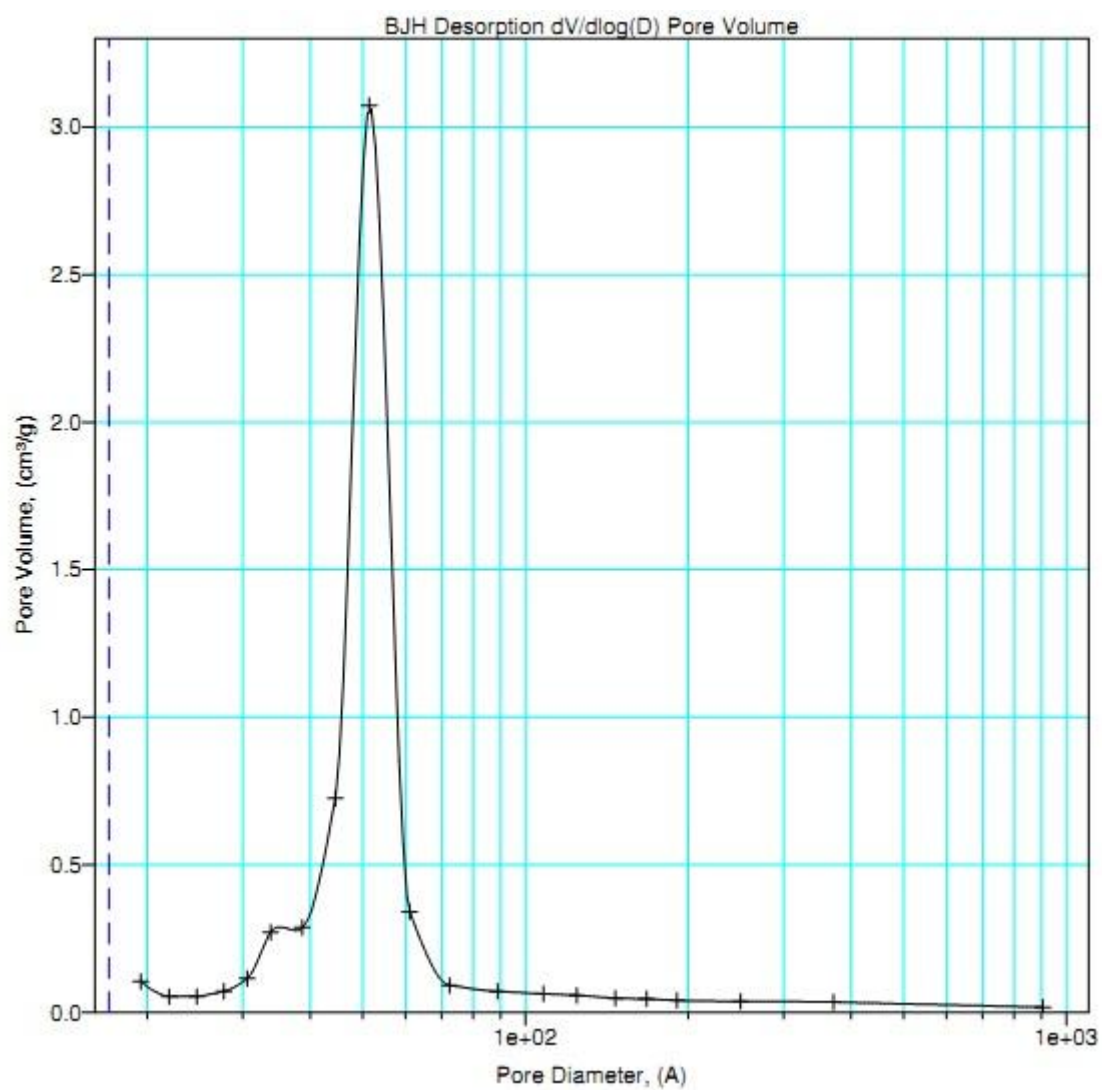


Figura 7.2 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.SBA.nt R1.

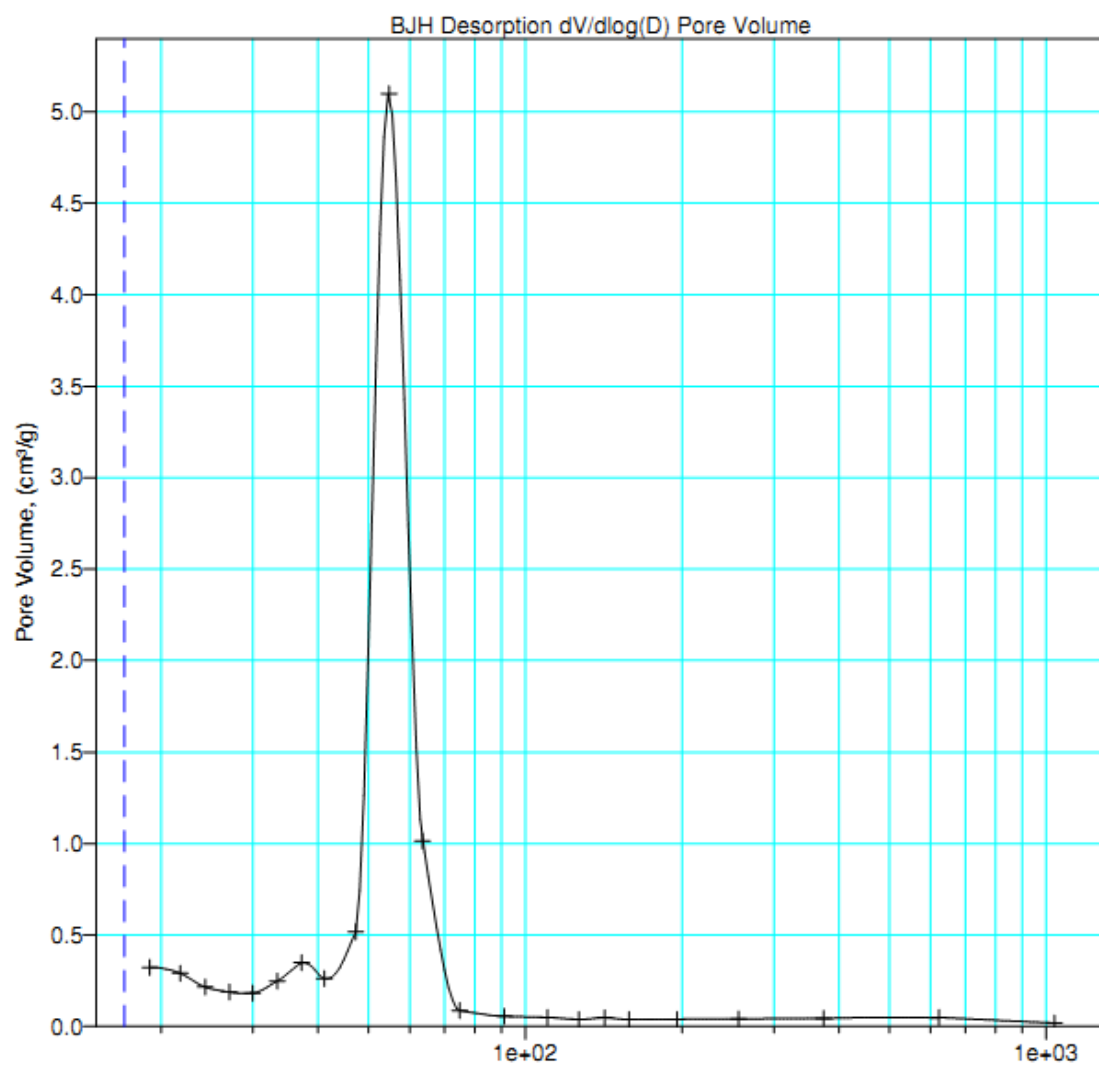


Figura 7.3 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.tr

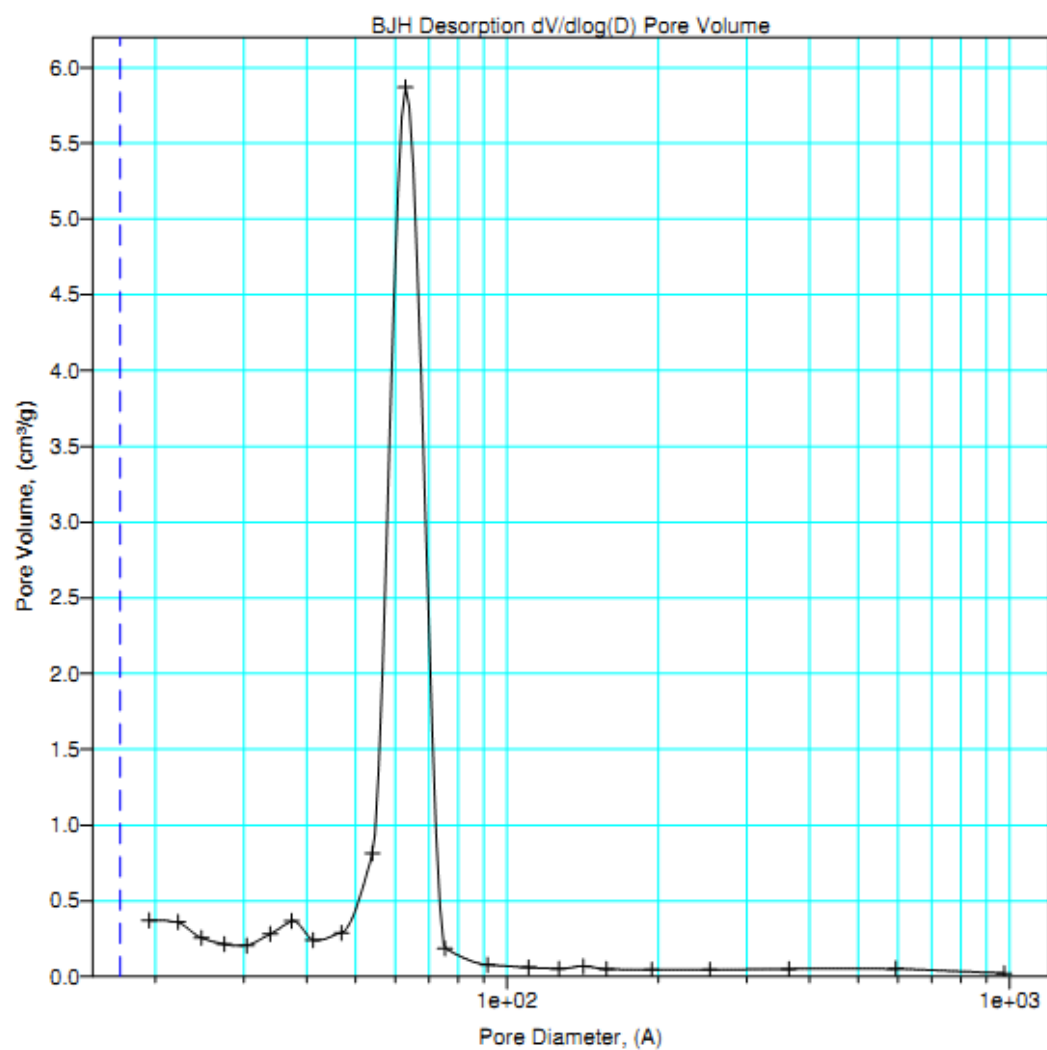


Figura 7.4 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.tr R1.

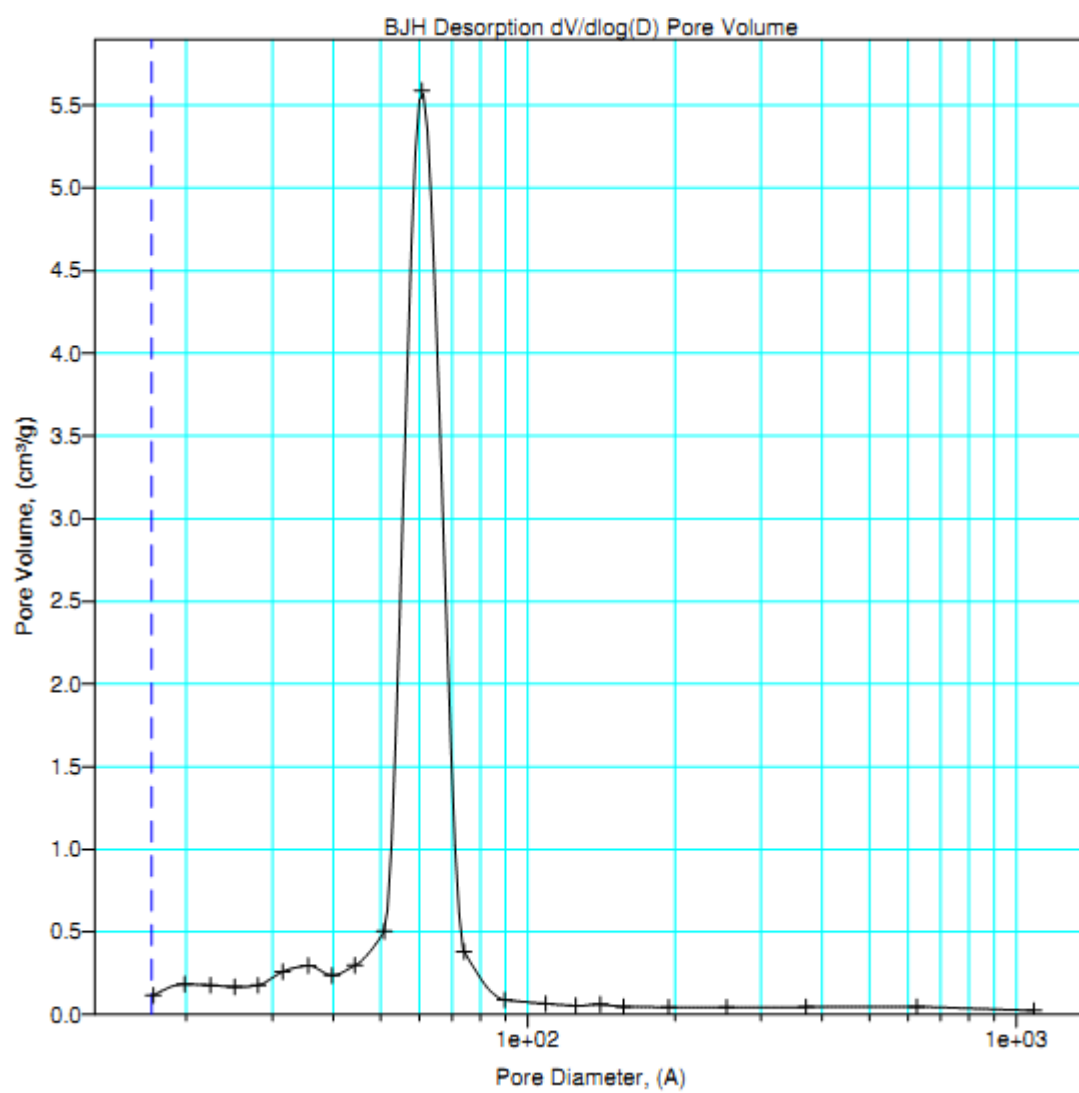


Figura 7.5 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.nt.

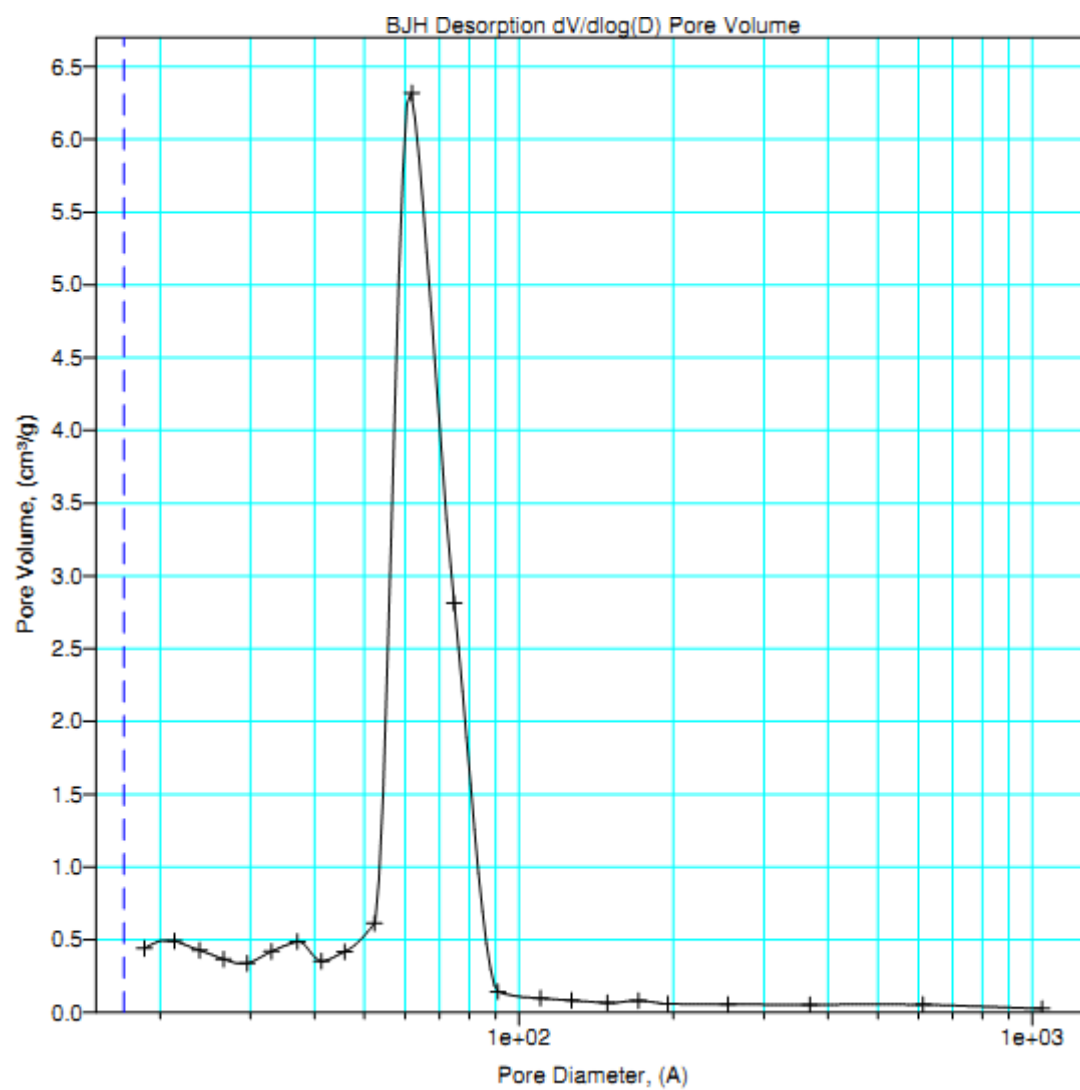


Figura 7.6 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.nt R0.

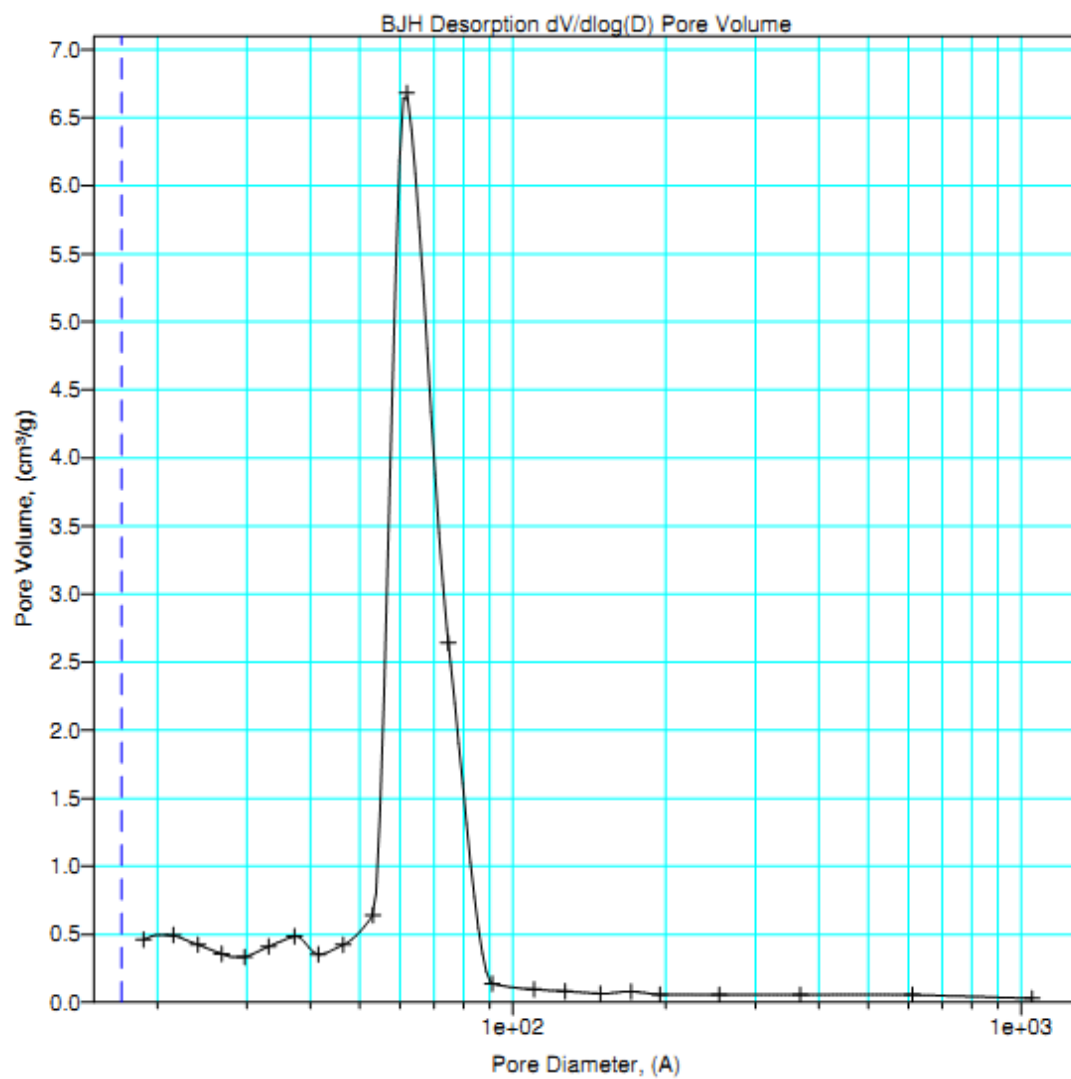


Figura 7.7 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@C.KIT.nt R1.

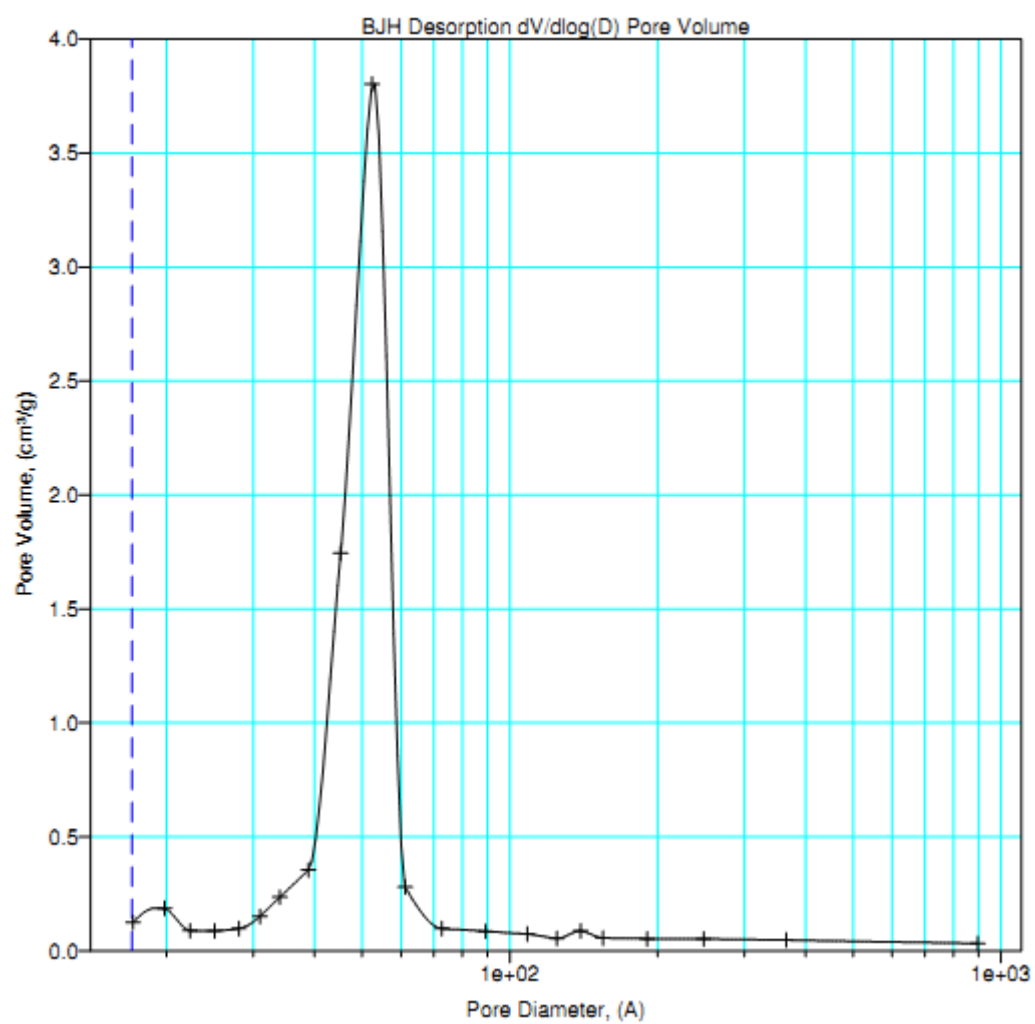


Figura 7.8 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.tr.

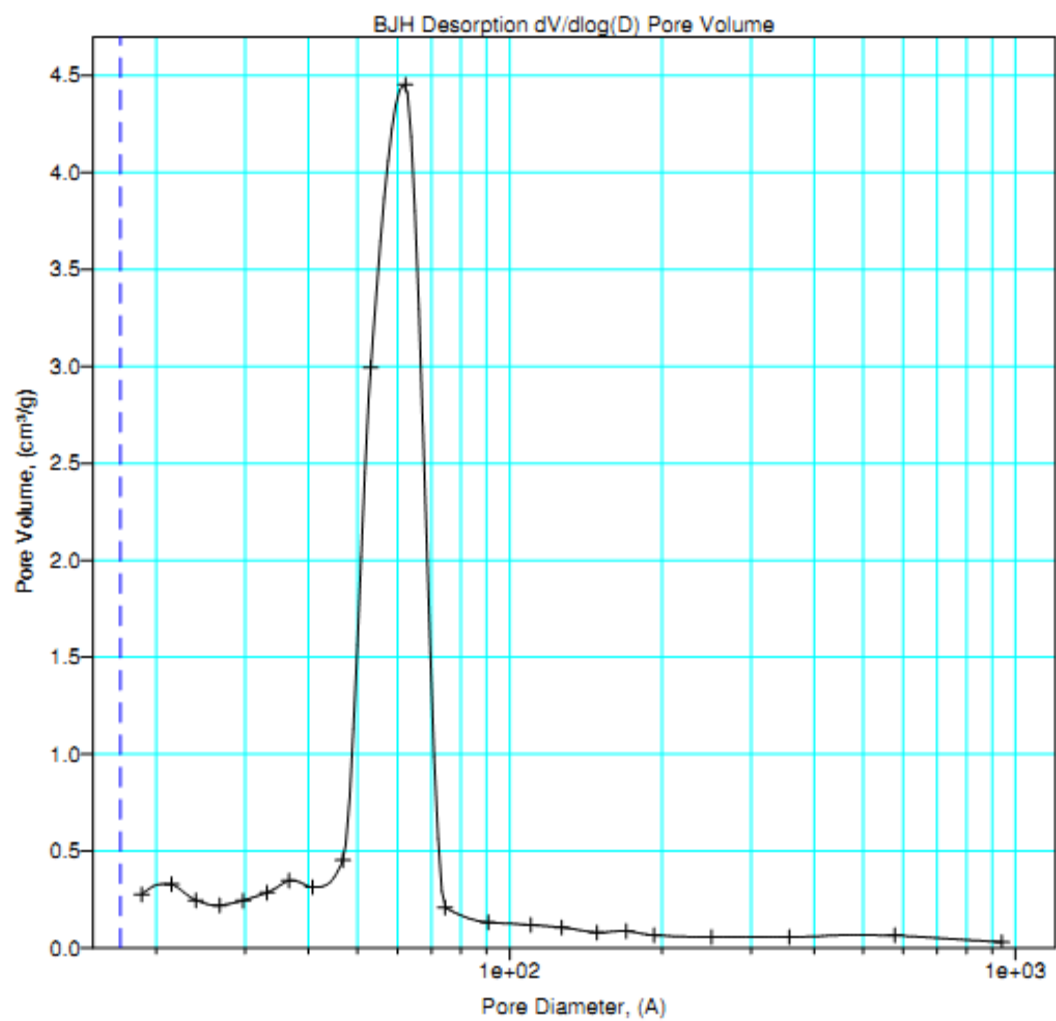


Figura 7.9 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.tr R0.

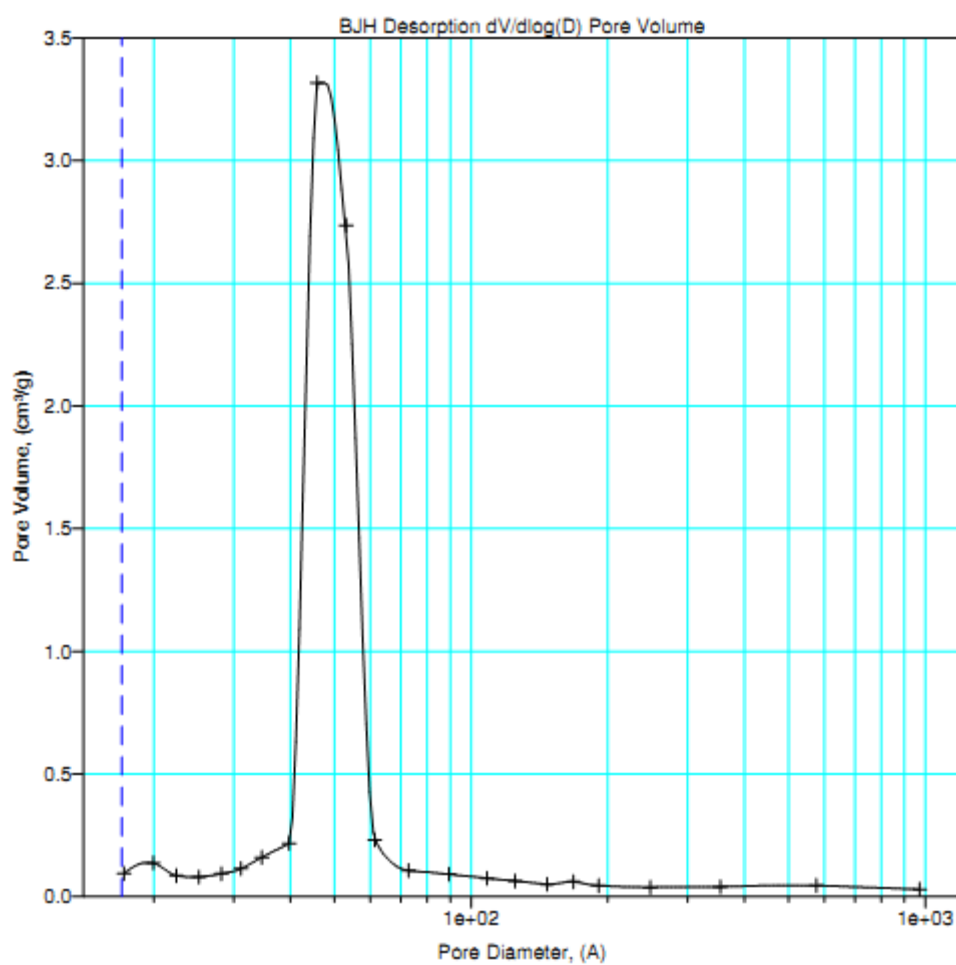


Figura 7.10 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.nt.

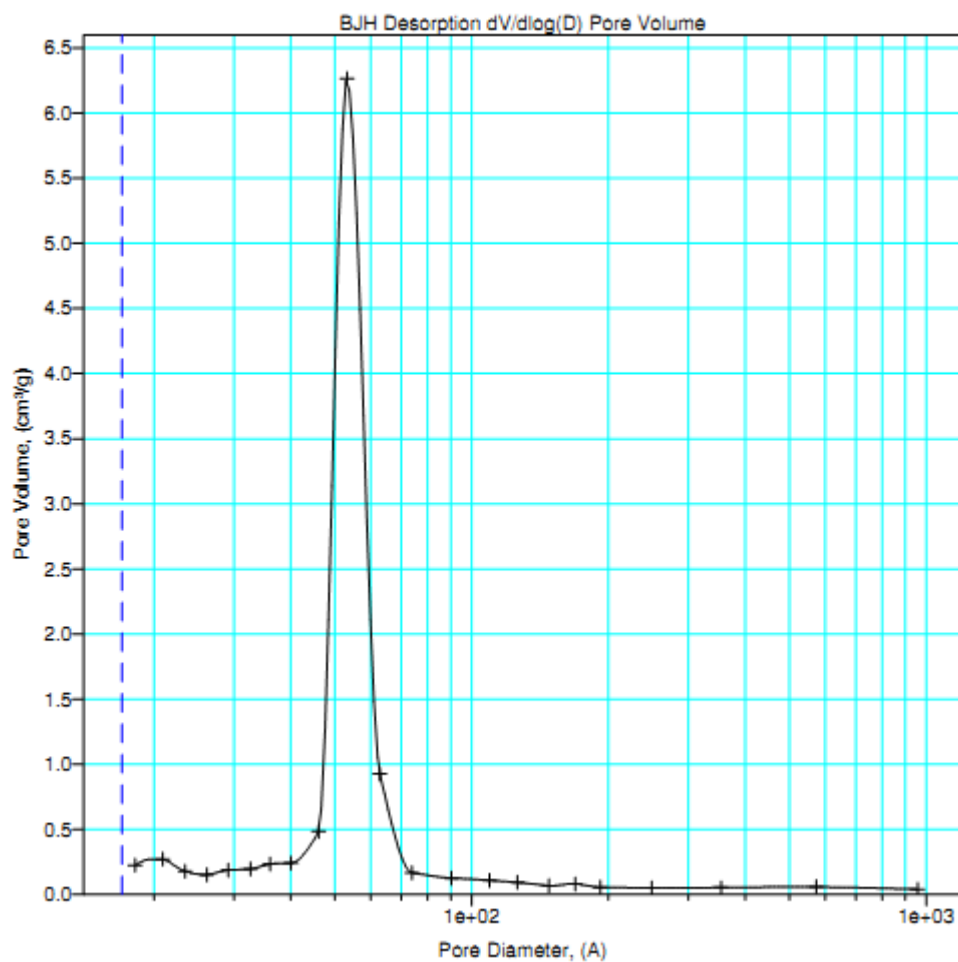


Figura 7.11 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.SBA.nt R0.

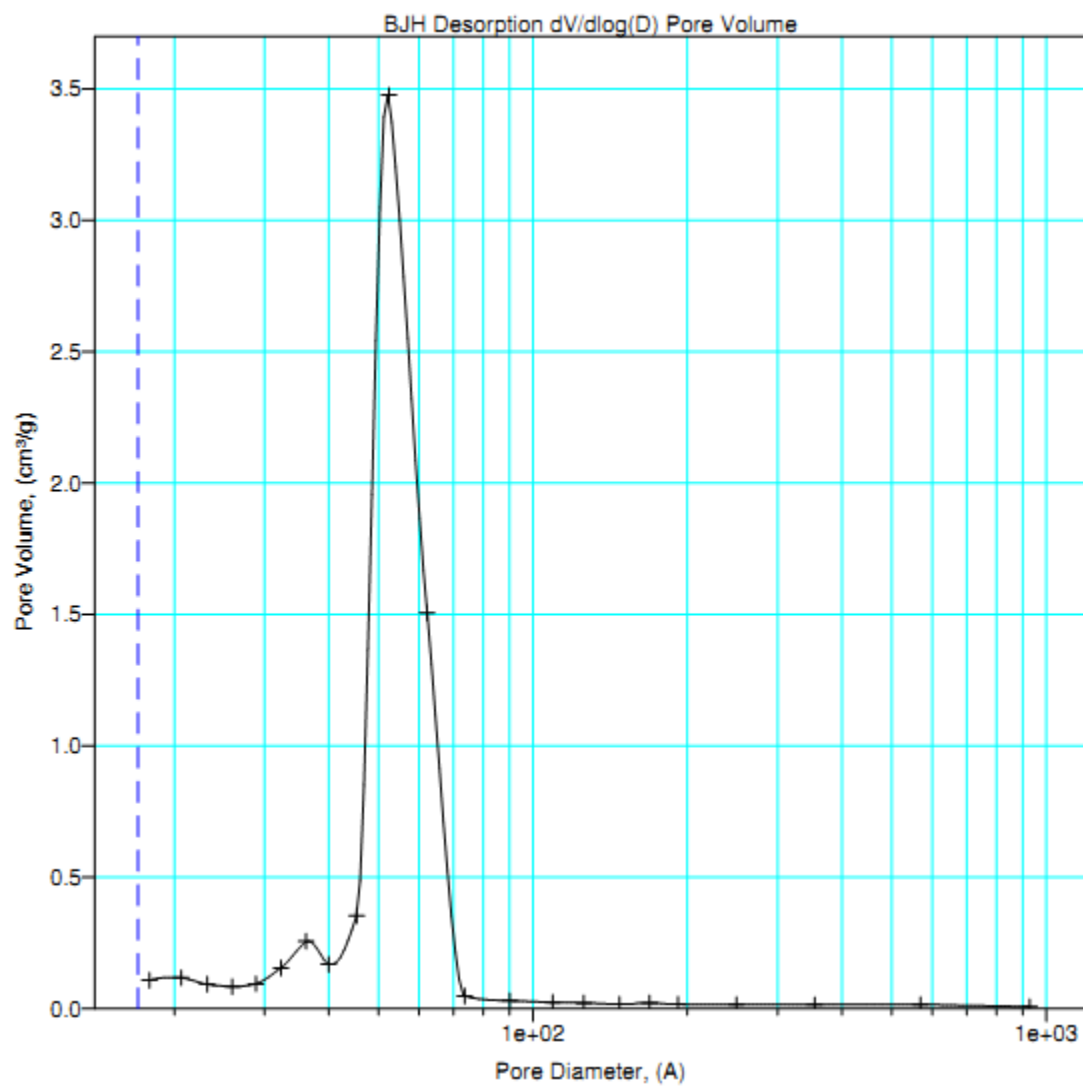


Figura 7.12 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.tr.

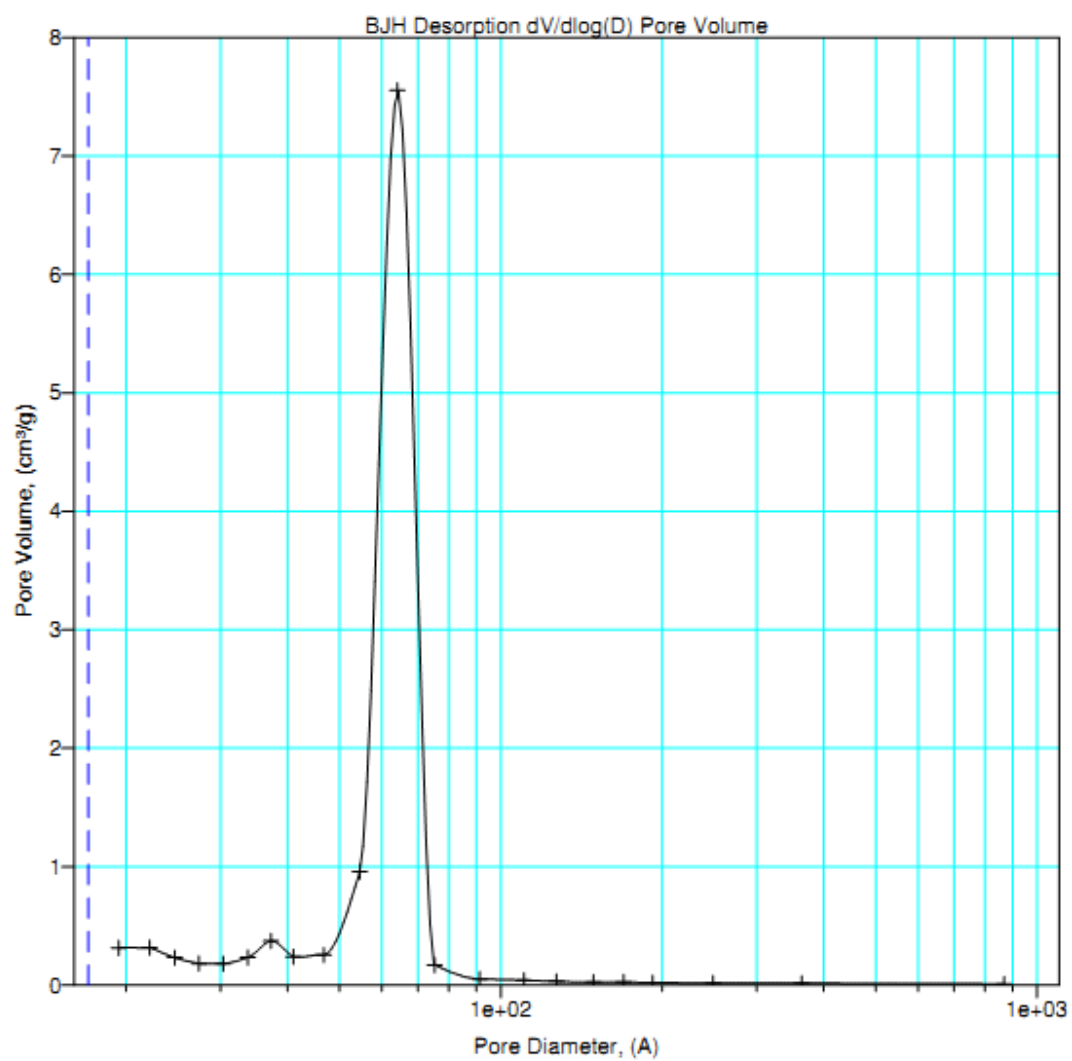


Figura 7.13 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.tr R0.

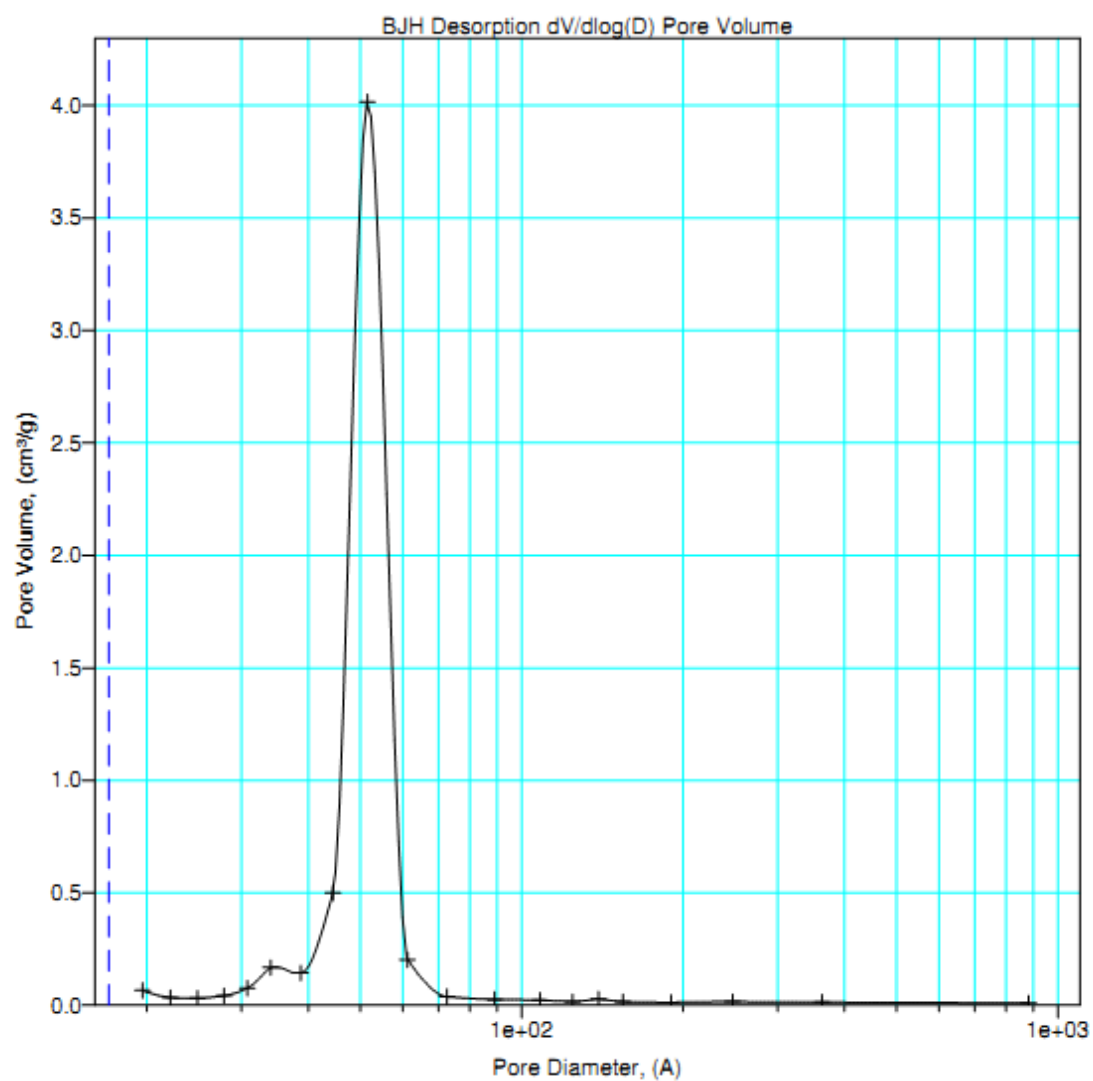


Figura 7.14 – Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.nt.

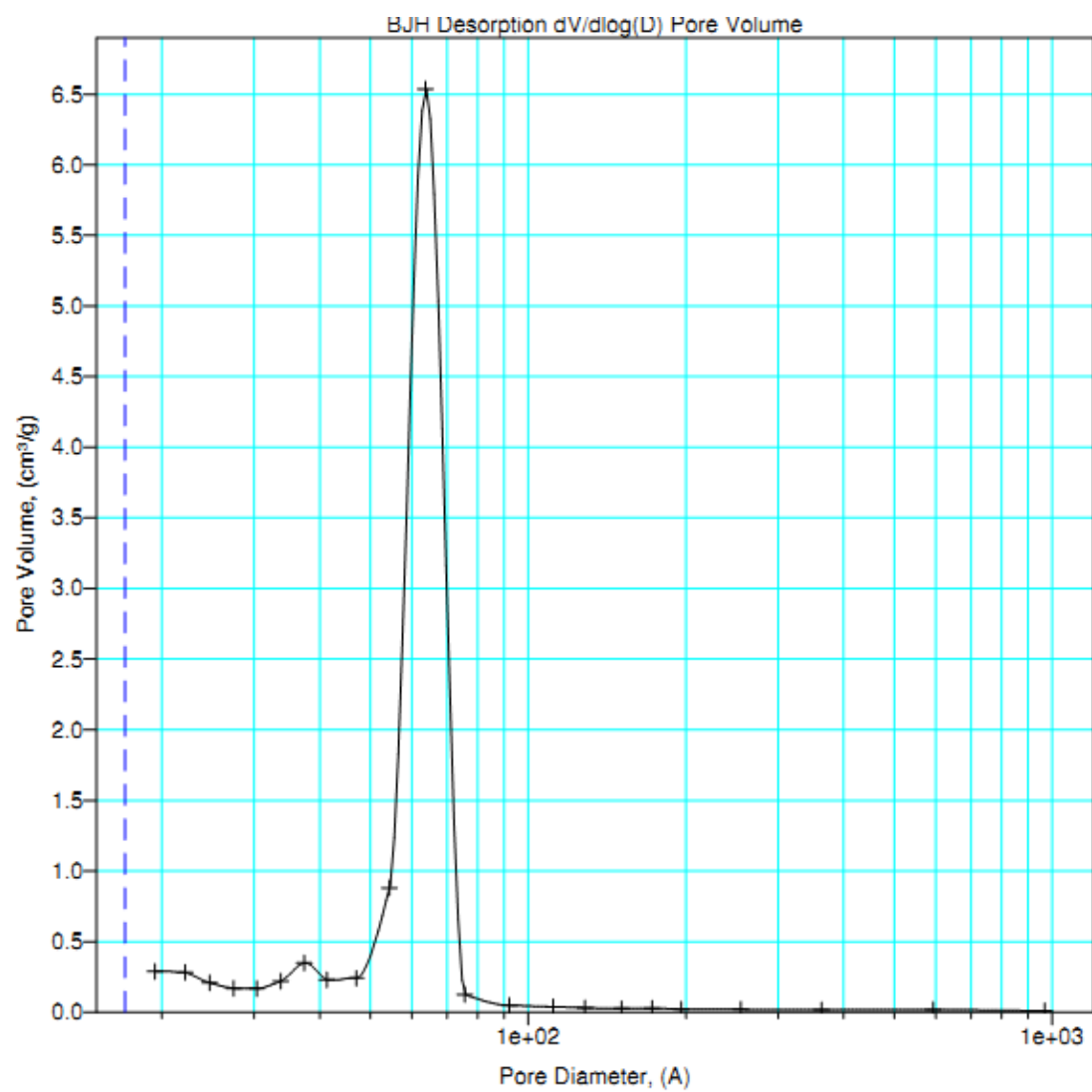


Figura 7.15 - Distribuição do tamanho de poros para o catalisador TBD@G.KIT.nt R0.